

НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



Минск 2014



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Минск 2014

УДК 531.4:621.3

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

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

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси П. А. Витязь
член-корр. НАН Беларуси О. Г. Пенязьков
доктор техн. наук В. М. Федосюк
канд. техн. наук С. А. Филатов

Рецензенты:

доктор техн. наук В. И. Жорник
канд. физ.-мат. наук Э. М. Шпилевский

ISBN 978-985-6456-94-0

© Институт тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2014

УДК 621.891.05

**РОЛЬ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ САЖ
В СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ МДО-ПОКРЫТИЙ**

**П.А. Витязь¹, А.И. Комаров¹, В.И. Комарова¹,
Б.Г. Жуков², А.И. Седов², С.А. Поняев², А.Л. Дубовский¹**

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь; komarova@inmash.bas-net.by

²Физико-технический институт РАН им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, Россия

Впервые в процессе микродугового оксидирования (МДО) применены продукты производства фуллеренов (фуллереносодержащая сажа – ФСС и катодный депозит – КД), а также экстрагированная фуллереновая сажа (ЭФС), являющаяся остатком экстракции фуллеренов C₆₀, C₇₀ из ФСС. Это достигнуто разработкой физико-химических принципов обеспечения седиментационной устойчивости УНМ, введенных в электролиты. Установлено значительное воздействие добавок ФСС, КД, ЭФС на структурообразование керамических оксидных покрытий (КП) и его свойства. Показано, что по сравнению с базовым электролитом в случае МДО сплава Д16 в модифицированных растворах толщина КП возрастает в 1,5 раза, а содержание в его слоях оксида α -Al₂O₃ (корунда) – до 7 раз. Следствием этого является увеличение микротвердости и износостойкости КП до трех раз при одновременном снижении в ~4–5 раз коэффициента трения.

Введение. К одной из перспективных технологий, все более широко применяемой в различных областях техники, относится микродуговое оксидирование, позволяющее упрочнять поверхностные слои изделий из легких сплавов (алюминия, титана, магния и др.) керамическими оксидными покрытиями, формируемыми за счет превращения поверхностных слоев сплавов в их оксиды. Такие покрытия обладают уникальным комплексом свойств [1, 2], что открывает возможности замены деталей из сталей, бронз, сверхтвердых материалов в сопряжениях различного назначения, в том числе тяжело нагруженных [1], на сплавы алюминия с КП на рабочих поверхностях. Последнее обеспечивает существенное снижение массы изделий при одновременном повышении эксплуатационных свойств. В [1, 3] показано, что широкие возможности воздействия на структурообразование КП, а, следовательно, его свойства открываются при использовании в микроплазменном процессе наноалмазов детонационного синтеза (алмазосодержащей шихты ША-А) [1] и нанюглерода, полученного электроразрядной обработкой углеводородных жидкостей [3]. Это осуществляется путем введения наноалмазов и нанюглерода в базовые электролиты. Согласно [4], значительный эффект повышения триботехнических характеристик КП, сформированных на сплавах алюминия в базовых растворах, достигается последующим наполнением керамической матрицы фуллеренами путем ее пропитки раствором C_{60} в толуоле до концентраций 2,4 мас. %.

Цель настоящей работы – исследование влияния на фазово-структурное состояние КП и его свойства введенных в электролиты саж, образующихся при производстве фуллеренов: фуллереносодержащей, катодного депозита КД, экстрагированной фуллереновой сажи, представляющей нерастворимый остаток после экстракции из ФСС фуллеренов.

Методика исследования. Модифицирование базовых электролитов для МДО осуществлялось добавками в них ФСС, КД, ЭФС производства Физико-технического института им. И.А. Иоффе (г. Санкт-Петербург). ФСС и КД получены дуговым методом на реакторном комплексе "DyGA-4", а ЭФС – экстракцией фуллеренов из

ФСС. КП формировались на сплаве Д16 в анодно-катодном режиме в базовых силикатно-щелочных электролитах с соотношением $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$, исключая образование в покрытии шпинельной фазы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит), а также с добавками в них углеродных наноматериалов. Концентрация вводимых в базовые электролиты присадок ФСС, КД, ЭФС находилась в диапазоне 500–1000 мг/л. Выполнен также комплекс работ по установлению влияния этих углеродных наноматериалов на триботехнические свойства КП. Здесь наноматериалы вводились в масло И-20А (0,1 мас.%). Структура КП изучалась методами рентгеноструктурного анализа, металлографии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Триботехнические испытания выполнялись по схеме возвратно-поступательного перемещения образца со скоростью 0,1 м/с относительно неподвижного индентора, в качестве которого использовалась пластина из закаленной до 55 HRC стали 65Г. Нагрузка на узел трения изменялась ступенчато в интервале 30 МПа → 40 → 50 МПа. При этом определялись коэффициент трения f и интенсивность массового изнашивания $I_q = \Delta m / L$ (Δm – потеря массы образца, определяемая на аналитических весах ВЛР-200, L – путь трения). Распределение микротвердости по глубине КП изучалось на поперечных шлифах на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н.

Результаты исследования. ФСС представляет углеродный нанокластерный материал (рис. 1, а), состоящий из замкнутых молекул фуллеренов, углеродных частиц размером порядка фуллерена, углеродных нанотрубок и нанолуковиц. Насыпная плотность порошка составляет 0,01 г/см³, коэффициент заполнения пор – 400 %, удельная поверхность – 300–400 м²/г. Содержание фуллеренов в ФСС составляет 8–10%.

Катодный депозит формируется в катодной области плазменной камеры в виде мелкодисперсного порошка, твердых конгломератов и нановолокон (рис. 1, б). По данным ПЭМ и рентгенофазового анализа (РФА), КД представлен в основном графитом с небольшим включением УНТ, внешний средний диаметр которых составляет ~ 10 нм.

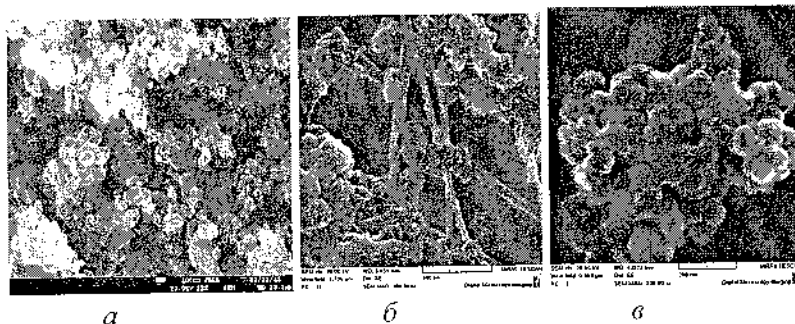


Рис. 1. Микроструктура ФСС (а), КД (б), ЭФС (в)

ЭФС – наноматериал со средним размером частиц 30–50 нм (рис. 1, в) – является отходом производства фуллеренов, выход которого на порядок превосходит выход C_{60} , C_{70} . Как незамкнутый аналог фуллерена, ЭФС представляет собой электронно-дефицитный алкеп и обладает повышенной реакционной способностью [5], что является благоприятным фактором, способствующим использованию этого материала в МДО-процессе.

На рис. 2 представлены микроструктуры покрытия, полученного на сплаве Д16 при различных условиях МДО – в электролите без и с добавками рассмотренных выше углеродных наноматериалов с концентрацией 500 мг/л.

Приведенные данные однозначно свидетельствуют об участии введенных в электролиты ФСС, ЭФС, КД в структурообразовании покрытий. Последнее прежде всего проявляется в увеличении одного из основных структурных параметров КП – толщины δ . По сравнению с исходным раствором, где $\delta = 140$ мкм, для всех видов добавок этот параметр достигает 210 – 220 мкм.

Далее, из данных РФА следует, что фазовый состав КП, полученного в базовом и с добавками исследуемых нанодобавок, представлен двумя видами оксидов алюминия – низкотемпературной фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и высокотемпературной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующейся среди оксидов алюминия наиболее высокими физико-механическими свойствами.

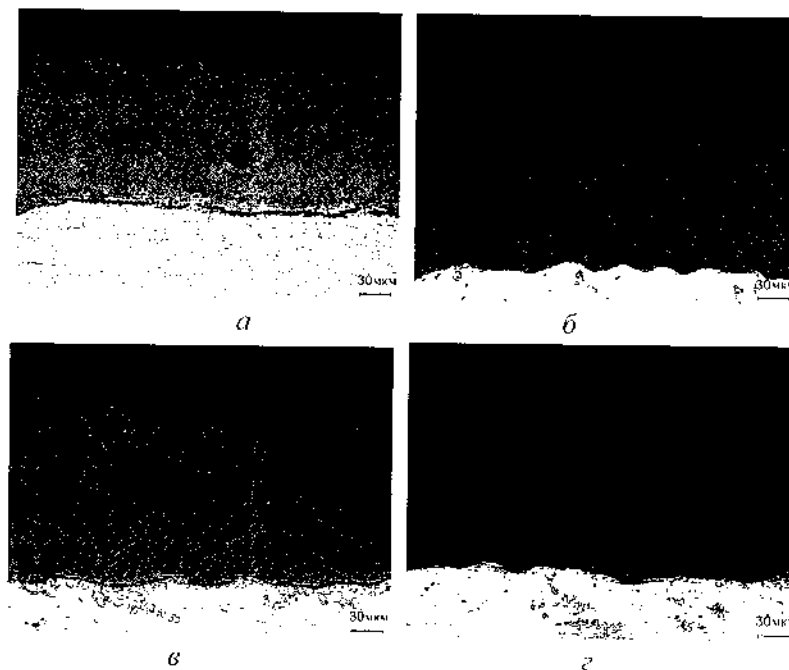


Рис. 2. Микроструктура КП на сплаве Д16, полученного в базовом растворе (а) и с добавкой в него УНМ концентрацией 500 мг/л: ФСС (б); ЭФС (в); КД (г)

Вместе с тем выявлено, что введение добавок ФСС, КД, ЭФС в электролиты интенсифицирует процесс образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вследствие чего этот оксид становится преобладающей фазой керамических покрытий, сформированных в модифицированных растворах для МДО (рис. 3, 4). Так, в поверхностном слое КП, полученном в базовом электролите, содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 10 % (рис. 3, кривая 1), а в случае добавок КД – 67% (кривая 3), ЭФС и ФСС – 40% (кривая 2, рис. 3, 4). В рабочем слое КП, отстоящем от основы на 90 мкм, величина Q_α для этих добавок достигает 72% , что в ~2,5 раза превышает содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в соответствующем слое КП при использовании базового раствора. В слоях, примыкающих к основе (0–20 мкм), в обоих случаях значение Q_α находится в диапазоне 50–72 мкм (рис. 3, 4). В качестве примера на рис. 4 приведены данные распределения Q_α по

глубине покрытия, полученного в электролитах с различной концентрацией ФСС (500, 620, 1000 мг/л). Видно, что содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ неравномерно распределено по глубине КП. В случае наименьшей для этого диапазона концентрации (500 мг/л) максимальная величина Q_α составляет 88 %. Увеличение концентрации ФСС в электролите от 500 до 1000 мг/л практически не оказывает влияния на процесс образования корунда в покрытии. При этом для всех концентраций ФСС величина Q_α по мере удаления от основы значительно (до 7,5 раз) превышает содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии, полученном в базовом электролите (рис. 4).

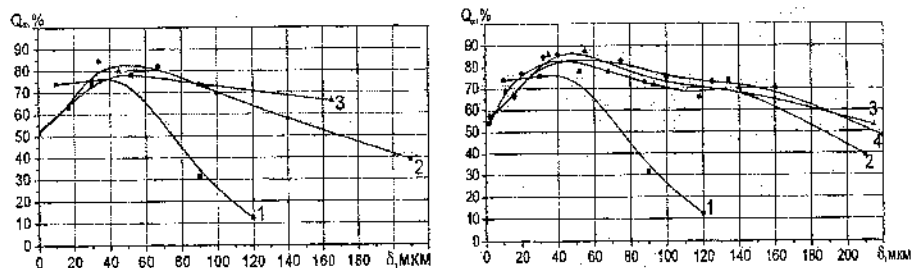


Рис. 3. Зависимость объемной доли фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от глубины КП, полученного в базовом электролите (1) и с добавкой ЭФС (2), КД (3) с концентрацией 500 мг/л

Рис. 4. Зависимость объемной доли фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от глубины КП, полученного в базовом электролите (1) и с добавкой ФСС с различной концентрацией: 500 (2), 620 (3), 1000 мг/л (4)

Согласно данным СЭМ и рентгеноструктурного анализа, МДО сплава Д16 в присутствии продуктов, синтезируемых при производстве фуллеренов, приводит к включению углерода в структуру поверхностных и примыкающих к основе слоев покрытия. Иными словами, имеет место образование композиционного материала "оксидная керамика – углерод". Обнаружено также, что включение фуллереноподобных добавок в электролиты приводит также к диспергированию областей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, формируемых в покрытии.

Повышенное содержание в покрытии фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и диспергирование его структурных составляющих оказывает значительное воз-

действие на трибомеханические свойства КП (рис. 5–8). Из данных распределения микротвердости по глубине КП, сформированных в растворах с добавками фуллереноподобных материалов (рис. 5, 6), следует, что микротвердость покрытия достигает 22–24 ГПа и в рабочих слоях 50–110 мкм (добавки ЭФС, КД), 20–120 мкм (добавка ЭФС) превышает H_p покрытия, сформированного в базовом растворе в 1,2–3 раза. При этом характерной особенностью кривых $f = H_p(\delta)$ является наличие достаточно протяженного (100–120 мкм) плато (рис. 5, кривая 3; рис. 6, кривые 3, 4), тогда как в случае базового раствора $\Delta\delta = 20$ мкм (рис. 5, кривая 1).

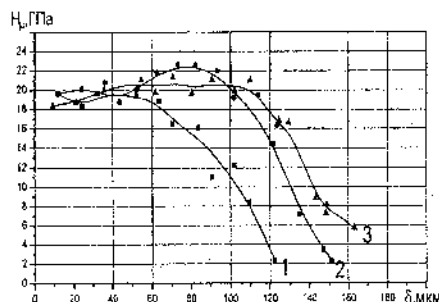


Рис. 5. Распределение микротвердости по глубине КП, полученного в базовом (1) электролите и с добавками ЭФС (2), КД (3) концентрацией 500 мг/л

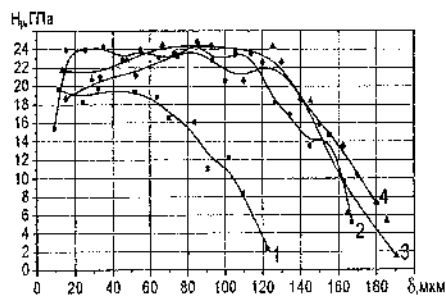


Рис. 6. Распределение микротвердости по глубине КП, полученного в базовом (1) электролите и с добавкой ФСС с разной концентрацией: 2–500 ; 3–620; 4–1000 мг/л

Результаты триботехнических испытаний образцов КП с маслом И-20А без добавок и модифицированным ФСС, КД, ЭФС приведены на рис. 7. Влияние этих присадок в смазочный материал на коэффициент трения f трибосопряжения существенно зависит от их типа. На начальной стадии испытания при давлении $p = 30$ МПа коэффициент f пары КП – сталь при трении с немодифицированным маслом составляет 0,042, модифицированным КД и ФСС – 0,033, а ЭФС – 0,010 (рис. 7, а). С увеличением пути трения до $L = 300$ м значение f снижается в немодифицированной среде до 0,032, в мо-

дифицированной ФСС – до 0,020, а для присадок КД и ЭФС не изменяется. Эти данные свидетельствуют, о том что присадка ФСС в смазочный материал ускоряет приработку сопряжения. При дальнейших испытаниях образца КП в масле с добавкой ЭФС вплоть до $L = 1500$ м коэффициент трения практически не изменяется и равен 0,005 – 0,010. В случае присадки КД он сначала повышается, а затем последовательно снижается до значения $f = 0,015$.

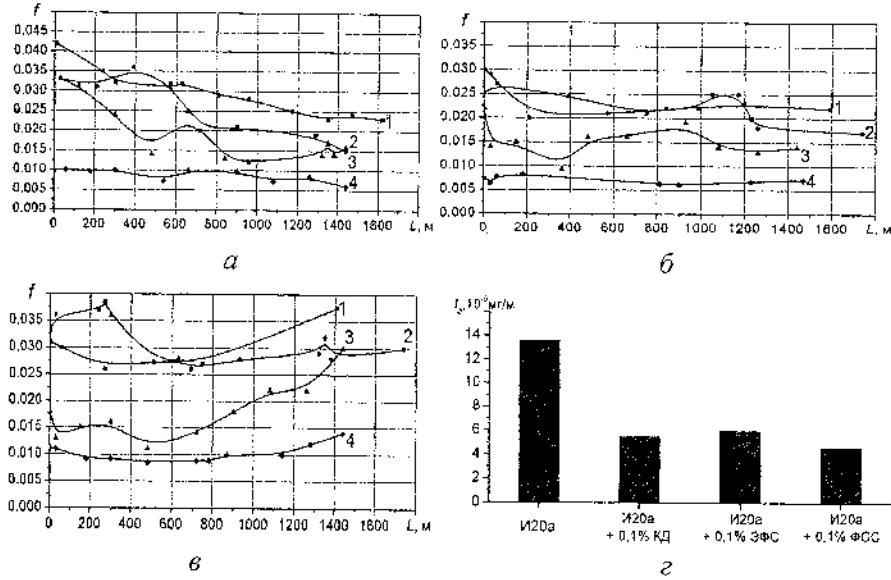


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения КП (а, б, в) и интенсивности изнашивания (z) от пути трения при давлении 30 МПа (а), 40 (б), 50 Мпа (в) после испытаний в базовом масле (1) и с добавками в него КД (2), ФСС (3), ЭФС (4)

Увеличение давления до 40 МПа практически не оказывает влияния на значения коэффициента трения КП при испытании в модифицированной смазке (рис. 7, б). В этом случае регистрируется только ускорение приработки сопряжений в среде масла с добавками КД, ЭФС. Значения f для добавки ЭФС продолжают оставаться на самом низком уровне, соответствующем 0,006 – 0,007.

При давлении 50 МПа после пути трения 800 м происходит резкое возрастание коэффициента трения при испытании в базовом масле и модифицированном ФСС. Напротив, испытание образцов в среде смазки, модифицированной КД, сопровождается стабилизацией f на уровне значений 0,026–0,030 (рис. 7, в). При этом давлении наиболее низкие значения (0,010–0,015) коэффициента трения характерны для добавки ЭФС, что в 2,5 раза ниже по сравнению с немодифицированным маслом. Показано, что модифицирование смазки добавками ФСС, ЭФС, КД существенно снижает интенсивность изнашивания образцов КД. Как следует из рис. 7, г, износостойкость керамического покрытия в этом случае возрастает в ~ 3 раза.

Заключение. Впервые в процессе микродугового оксидирования применены сажи ФСС и КД, являющиеся продуктами производства фуллеренов, и ЭФС – остаток экстракции фуллеренов из ФСС. Выявлено существенное воздействие этих углеродных наноматериалов на структурообразование керамических покрытий, что выражается в росте толщины КП на сплаве Д16 не менее чем в 1,6 раза, интенсификации процесса образования корунда, приводящем к возрастанию его содержания в КП до 7,5 раза, образованию композита "керамика–углерод" за счет включения последнего в структуру КП, диспергировании его структурных составляющих. Вследствие этих факторов микротвердость КП достигает 24 ГПа, износостойкость возрастает в 3 раза при снижении коэффициента трения в 4–5 раз.

Литература

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И. и др. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазо-содержащими добавками. Минск, 2011.
2. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М., 2005.
3. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Роль нанокорунда в формировании структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия // Докл. Нац. Беларуси. 2013. № 5. С. 96–101.

4. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И., Кузнецова Т.А. Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении // Трение и износ. 2011. № 4. С. 313–325.

5. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Получение наноструктурного композитного покрытия карбид железа-фуллереновая чернь на поверхности стали 45 // Журн. общей химии. 2010. Т. 80, Вып. 6. С. 916–920.

THE ROLE OF FULLERENE BLACKS IN STRUCTURE FORMATION OF MAO-COATINGS

**P.A. Vityaz¹, A.I. Komarov¹, V.I. Komarova¹, B.G. Zhukov²,
A.I. Sedov², S.A. Poniaev², A.L. Dubouski¹**

¹The joint institute of mechanical engineering, Minsk, Belarus

²Ioffe Physiko-Technical Institute Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia

First in the micro-arc oxidation (MAO) applied products of fullerenes production (fullerene-containing soot - FCS and cathode deposit - CD) and extracted with fullerene soot (EFS). This is achieved by the development of physical and chemical principles of sedimentation stability CNM introduced into electrolytes. Established a significant impact additives FCS, CD, EFS on structure ceramic oxide coatings and its properties. It is shown that, compared with the baseline electrolyte coating thickness increases to 1.5 times, and the contents of α -Al₂O₃ (corundum) - up to 7 times. The consequence of this is to increase the microhardness of the coating and the durability up to 3 times, while reducing a ~ 5.4 times the friction coefficient.

**ЭНЕРГЕТИКА РЕАКЦИЙ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ C_{10}
В КОНФОРМАЦИЯХ «ЗВЕЗДА» И «КОЛЬЦО»****Н.А. Поклонский, С.В. Раткевич, С.А. Вырко, Е.Ф. Кисляков**

Белорусский государственный университет,

г. Минск, Республика Беларусь

poklonski@bsu.by

Для химических реакций между молекулами C_{10} в конформациях «звезда» и «кольцо» методом функционала плотности в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA) в программе Gaussian 09 рассчитана зависимость изменения энергии Гиббса от температуры. Проведен сравнительный анализ результатов расчетов методом LSDA и полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 в программе MOPAC. Выявлены химические реакции, которые могут протекать в углеродной плазме дугового разряда.

Ведение. В настоящее время проводятся исследования условий формирования субмикронных углеродных частиц (включающих фуллерены), направленные на удешевление производства углеродных наполнителей [1]. Применение фуллеренов в практической технологии только начинается. Так, в работе [2] показано, что малые концентрации смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} (и их фрагментов) в графитовой шихте с металлами-катализаторами Ni – Mn снижают энергию активации фазового перехода графит–алмаз (в интервале температур 1600 – 1800 К при давлении 5 ГПа) в 1,6 раза. Для получения фуллеренов все еще актуальным является исследование энергетики элементарных химических реакций в углеродной плазме (см., например, [3–5]).

Путь формирования фуллерена C_{20} в плазменно-дуговом разряде в атмосфере инертного газа, в котором ключевую роль играет метастабильный изомер молекулы C_{10} в форме «звезды» (C_{10}^*) наряду с изомером в форме «кольца» (C_{10}) (предложен в [6], см. также [7]). Этот путь образования C_{20} согласуется с кинетическими моделями транс-

формации малых кластеров углеродного пара в фуллерен C_{60} в условиях дугового электрического разряда [8–11].

Изучение энергетики химических реакций в плазме электрического дугового разряда (между электродами из графита) составляет цель данной работы. Расчеты энергии Гиббса для реакций между углеродными молекулами C_2 и C_{10} проводились в компьютерных программах Gaussian 09 и MOPAC.

Методология и результаты расчета реакций между углеродными молекулами в программе Gaussian 09. Расчет проводился методом функционала плотности в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA) с использованием гибридного функционала обменно-корреляционной энергии с тремя параметрами смешивания UB3LYP (unrestricted Becke, Lee, Yang, and Parr) и базисных волновых функций 6-31G(d, p) для открытых электронных оболочек [12]. При расчетах была выполнена полная оптимизация конформаций звезды и кольца с учетом зарядового состояния и мультиплетности. Для этого использовались квазиньютоновская ионная релаксация, реализованная в алгоритме метода Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS).

Для оценки возможностей протекания химических реакций при расчете состояний углеродных молекул вычислялась зависимость от температуры T изменения энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH – изменение энтальпии (тепловой эффект реакции), ΔS – изменение энтропии.

В рамках LSDA с использованием гибридного функционала UB3LYP нами были выполнены расчеты цепочки возможных химических реакций, ведущих от C_2 к C_{20} . Энергетика этих реакций представлена в таблице, из которой следует, что все этапы этого цикла реакций энергетически допустимы. Образование молекул в виде кольца и звезды при слиянии пяти молекул C_2 имеют наибольший тепловой эффект.

Тепловой эффект реакции ΔH при комнатной температуре; знак минус соответствует выделению энергии.

Реакция	ΔH , эВ	
	LSDA (Gaussian 09)	PM3 (MOPAC)
1. $5C_2 \rightarrow C_{10}$	-33,6	-39,7
2. $5C_2 \rightarrow C_{10}^*$	-24,4	-30,3
3. $2C_{10} \rightarrow C_{20}$	-2,82	-0,097
4. $2C_{10}^* \rightarrow C_{20}$	-21,22	-18,9
5. $C_{10} + C_{10}^* \rightarrow C_{20}$	-12,02	-9,49

На рис. 1 приведены термохимические расчеты изменения энергии Гиббса ΔG в реакциях 1–5.

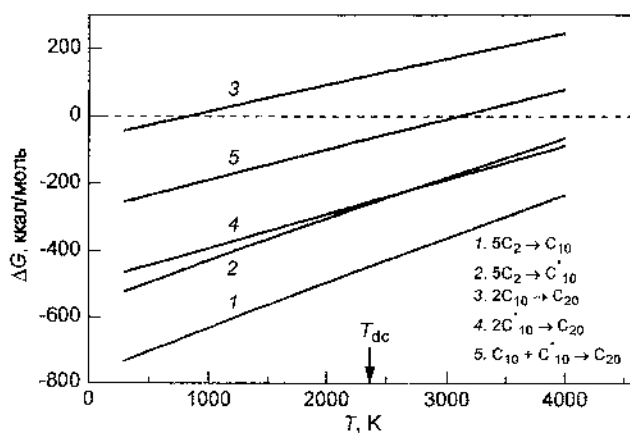


Рис. 1. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в реакциях 1–5 по Gaussian 09 (см. также табл. 1)

Как известно из термохимии, если в указанных реакциях изменение энергии Гиббса ΔG окажется меньше нуля, то такие реакции возможны с высокой долей вероятности. Согласно результатам, приведенным на рис. 1, карбододекаэдр может быть образован путем

слияния полиацетиленового кольца C_{10} и изомера C_{10}^* (реакция 5), показанных на рис. 1. Видно, что реакция возможна при температурах $T < 3100$ К. Экспериментальное значение температуры плазмы $T_{dc} \approx 2300$ К, при которой происходит образование фуллеренов (например [10, 11]). Слияние кластеров C_{10} в их основном состоянии (полиацетиленовые кольца) становится возможным при температурах ниже 800 К (реакция 3). На рис. 1 видно также, что наиболее вероятно протекание таких реакций, как слияние двух звезд C_{10}^* (реакция 4).

Методология и результаты расчета реакций между углеродными молекулами в программе МОРАС. В рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей РМЗ в программе МОРАС [13] нами выполнены расчеты реакций, ведущих от C_2 к C_{20} . Энергетика этих реакций также представлена в табл. 1. Видно, что все этапы этого цикла реакций энергетически допустимы по энтальпии, однако реакция 3 невозможна (см. далее). Слияние пяти молекул C_2 дает образование молекул C_{10} в виде кольца и пятилучевой звезды.

Температурные зависимости изменения энергии Гиббса ΔG в реакциях показаны на рис. 2.

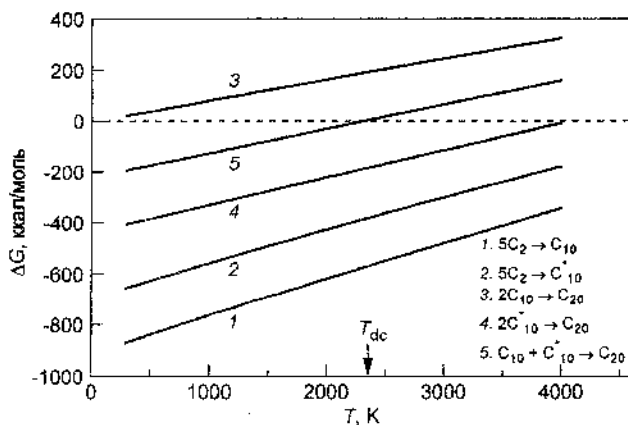


Рис. 2. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в реакциях 1–5 по МОРАС (см. также табл. 1)

Видно, что $\Delta G < 0$ в представляющей интерес температурной области меньше критической T_{dc} на всех этапах, за исключением возможности слияния двух колец молекулы C_{10} (реакция 3, рис. 2), так как $\Delta G > 0$. Критической точкой этого пути является образование карбододекаэдра (реакция 5, табл. 1 и рис. 2).

Молекула C_{20} рассматривалась в [14], а также исследовалась в [15, 16]. Согласно нашим расчетам (рис. 3), карбододекаэдр может быть образован путем слияния полиацетиленового кольца C_{10} и изомера C_{10}^* (реакция 5), показанных на рис. 1. Реакция возможна при температурах $T < T_{dc} = 2300$ К. Это значение T_{dc} совпадает с экспериментальным значением температуры плазмы, при которой происходит образование фуллеренов (например [10, 11]).

Проведенные вычисления поддерживают простой механизм образования фуллеренов [6, 7] и нанотрубок путем слияния кластеров C_{10} и C_{10}^* , который не противоречит термодинамике и согласуется с основными экспериментальными данными. По нашим расчетам (см. также [6, 7]) карбододекаэдр C_{20} может быть образован тремя путями (рис. 3): 1) при слиянии кольца C_{10} и звезды C_{10}^* ; 2) при слиянии двух колец C_{10} ; 3) при слиянии двух звезд C_{10}^* . Далее образование фуллерена C_{30} получается при слиянии кольца C_{10} (или звезды C_{10}^*) и карбододекаэдра C_{20} . Эта реакция возможна при температуре плазмы $T < 2300$ К (по PM3) и $T < 3100$ К (по LSDA).

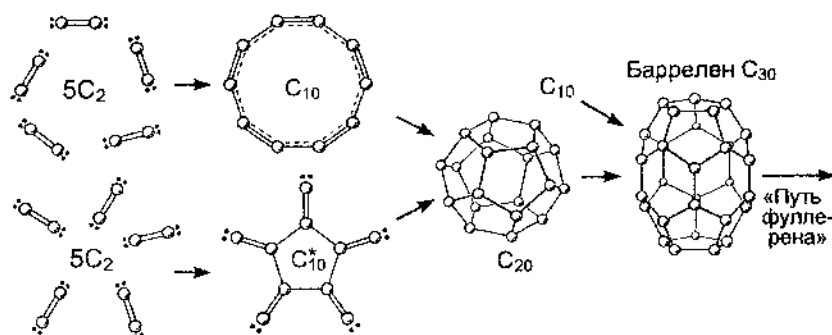


Рис. 3. Возможный путь образования карбододекаэдра (переходящий в «путь фуллерена», рассмотренный в [17])

Заключение. Итак, рассчитаны зависимости изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для химических реакций с участием молекулы C_{10} в конформациях «звезды» и «кольца» методом LSDA в программном пакете Gaussian 09. Проведен сравнительный анализ результатов расчетов методом LSDA и полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 в программе MOPAC. Установлено, что для обоих методов расчета ΔG линейно зависит от T . Выявлены возможные химические реакции, которые могут протекать в плазме при дуговом разряде. Уточнены параметры пути образования малых фуллеренов, предложенного в работах [6, 7].

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция» РБ.

Литература

1. Данилаев М.П., Богослов Е.В., Польский Ю.Е. Формирование фрактальных углеродных структур в плазме барьерного разряда атмосферного давления // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, № 19. С. 60 – 66.
2. Шахов Ф.М., Кидалов С.В. Влияние фуллеренов на энергию активации фазового перехода графит – алмаз // ФТТ. 2014. Т. 56, № 8. С. 1571–1574.
3. Касумов М.М. Оценки влияния радикалов C_2^- , C_3^+ и нейтральных кластеров на процесс образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, № 19. С. 44 – 51.
4. Красинькова М.В., Паугурт А.П. О механизме образования фуллеренов и углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 8. С. 6 – 11.
5. Томилин Ф.Н. [и др.]. Возможная схема синтеза-сборки фуллеренов // ФТТ. 2001. Т. 43, № 5. С. 936 – 943.
6. Poklonski N.A. [et al.]. On possible initial growth stages of fullerenes and nanotubes in the carbon plasma // Proc. IV Int. Conf. “Plasma Physics and Plasma Technology” (PPPT-4), Minsk, Belarus, Sept. 15–19, 2003. Institute of Molecular and Atomic Physics, NASB. Troitsk: Trovant, 2003. Vol. II. Pp. 999 – 1001.

7. Поклонский Н.А. [и др.]. Карбододекаэдр и возможный путь образования фуллеренов и углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда // Вестн. Фонда фонд. иссл. 2005. № 3. С. 18 – 36.
8. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Влияние малых кластеров на процесс преобразования двухкольцевого кластера в фуллерен // ЖТФ. 2002. Т. 72, № 5. С. 13 – 134.
9. Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В. Образование фуллерена C_{60} в частично ионизованном углеродном паре // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76, № 8. С. 604 – 608.
10. Churilov G.N. [et al.]. On the mechanism of fullerene formation in a carbon plasma // Carbon. 2002. Vol. 40, No. 6. Pp. 891 – 896.
11. Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Федоров А.С., Фуллерены: синтез и теория образования., отв. ред. В.Ф. Шабанов; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л.В. Киренского; Мин-во образования и науки РФ, Федеральное агентство по образованию, Сиб. федеральный ун-т. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 230 с.
12. Frisch M.J. [et al.]. Gaussian 09, Revision A.1 [Electronic resource] // Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2009. Mode of access: <http://www.gaussian.com>. Date of access: 10.04.2013.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods // J. Comp. Chem. 1989. Vol. 10, No. 2. Pp. 209 – 264.
14. Поклонский Н.А. [и др.]. Кулоновская дисторсия карбододекаэдра C_{20}^{2+} // ЖТФ. 2002. Т. 69, № 3. С. 283 – 286.
15. Prinzbach H. [et al.]. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} // Nature. 2000. Vol. 407, No. 6800. Pp. 60 – 63.
16. Ehlich, R., Landenberger P., Prinzbach H. Coalescence of C_{20} fullerenes // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115, No. 13. Pp. 5830 – 5835.
17. Heath J.R. Synthesis of C_{60} from small carbon clusters: A model based on experiment and theory // Fullerenes: synthesis, properties and chemistry of large carbon clusters / Ed. by G.S. Hammond, V.J. Kuck. Washington, DC: ACS, 1991. Pp. 1 – 23.

ENERGETICS OF REACTIONS BETWEEN C₁₀ MOLECULES IN CONFORMATIONS OF “STAR” AND “RING”

N.A. Poklonski, S.V. Ratkevich, S.A. Vyrko, E.F. Kislyakov
Belarusian State University, Minsk, Belarus

The dependence of the Gibbs energy change on the temperature for chemical reactions between C₁₀ molecules in the conformations of the “stars” and “ring” by the functional method in local electronic spin density approximation (LSDA) in the program Gaussian 09 is calculated. A comparative analysis of the results of calculations by LSDA method and by semiempirical molecular orbitals PM3 is carried out. The chemical reactions are identified that can occur in the plasma arc discharge.

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР
НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ Si_3N_4 -С(ЧЕРНЬ)**

**В.С. Урбанович¹, А.И. Кривулец², Л.В. Судник³, В.С. Нисс⁴,
С.В. Григорьев⁴, В.М. Ойченко⁵, И.И. Тимофеева⁶**

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь
urban@physics.by

²Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь, x-0109@mail.ru

³ОХП НИИ ИП с ОП ИПМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь
lsudnik@tut.by

⁴Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь, niss@metolit.by

⁵Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
С. Петербург, Россия, oychenko@mail.ioffe.ru

⁶Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев, Украина

Исследовано влияние добавки фуллереновой черни от 0,5 до 10 мас.% на плотность и микротвердость керамики на основе нитрида кремния в зависимости от температуры спекания в диапазоне 1200–1800 °С при давлениях до 4 ГПа. Установлено увеличение микротвердости композита до 20% при содержании фуллереновой черни 0,5 мас.%.

В настоящее время добавки наноструктурных углеродных компонентов – фуллеренов, углеродных нанотрубок, фуллереновой сажи и черни широко используются для модификации свойств различных неорганических и органических материалов, повышая их эксплуатационные характеристики иногда в несколько раз [1]. Одной из наиболее дешевых является фуллереновая чернь – побочный продукт при производстве фуллеренов, представляющая собой либо аморфный углерод, либо смесь аморфного углерода, графитизированных частиц и графита в зависимости от условий получения [2].

Наличие в структуре фуллереновой черни несопряженных двойных связей может способствовать ее использованию в качестве трибо-

технической добавки, как это установлено авторами работ [2, 3], которые применяли ее в качестве добавки в масла и в зону фрикционного контакта при сухом трении в паре сталь–сталь. В то же время керамика на основе нитрида кремния является весьма перспективным материалом для деталей подшипников, поскольку обладает высокими физико-механическими характеристиками [4]. Добавка наноструктурного углерода может обеспечить повышение физико-механических и трибологических свойств такой керамики за счет образования карбонитрида либо карбида кремния в процессе активированного спекания под высоким давлением, поскольку наличие несопряженных атомных связей в фуллереновой черни может приводить к активному взаимодействию с нитридом кремния. При этом свободный углерод может способствовать уменьшению коэффициента трения.

Использование высоких давлений и температур для спекания керамики на основе нитрида кремния позволяет улучшить его физико-механические свойства за счет формирования дисперсной структуры и варьирования фазового состава [5]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать влияние содержания добавки фуллереновой черни на физико-механические свойства нитрида кремния.

В качестве исходных использовались субмикронный порошок Si_3N_4 (UBE E-10) производства компании UBE Industries Inc. (Япония) с размером частиц 150–200 нм и фуллереновая чернь производства ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН с размером частиц 40–50 нм [2], содержание которой в исходной шихте составляло 0,5; 1; 5 и 10 мас.%. Порошки смешивались в смесителе типа «пьяная бочка» в среде этилового спирта в течение 12 ч с использованием шаров из диоксида циркония. Полученную смесь подвергали сушке на воздухе, а затем из нее прессовали заготовки диаметром 8 мм и высотой 6 мм при давлении 400 МПа. Методика приготовления образцов описана нами в работе [3]. Для спекания использовали устройство высокого давления типа наковальни с углублениями [4]. Спекание проводили при давлении 4 ГПа и температурах 1100–1800 °С.

Исследовались плотность, микроструктура, фазовый состав, микротвердость и электрическое сопротивление спеченных образцов в зависимости от температуры спекания. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания в CCl_4 . Для измерения микротвердости

использовали микротвердомер ПМТ-3 с нагрузкой 1,5 Н. Рентгеновские исследования проводились дифрактометром ДРОН-3.

На рис. 1 и 2 представлены значения плотности и микротвердости нанокompозитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ (чернь) в зависимости от температуры спекания и содержания фуллереновой черни.

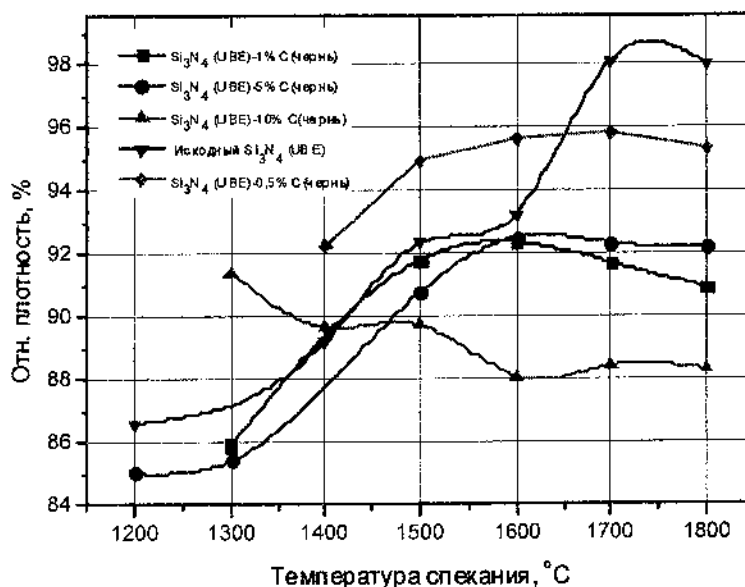


Рис. 1. Зависимость относительной плотности композита $\text{Si}_3\text{N}_3\text{-0,5; 1; 5}$ и 10 мас. % C (чернь) от температуры спекания

Как следует из этих данных, с увеличением температуры спекания до 1700 °C плотность и микротвердость нанокompозита возрастают при содержании черни 0,5–5 мас.%. При этом величина микротвердости нанокompозита превышает максимальное значение для нитрида кремния до 20 % лишь при малом содержании добавки черни 0,5–1 мас.%, хотя плотность композита ниже. Это может быть связано с низкой плотностью фуллереновой черни.

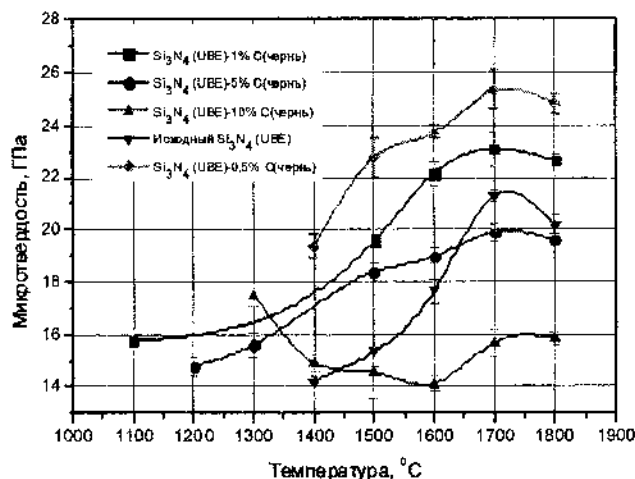


Рис. 2. Зависимость микротвердости нанокompозита Si₃N₃-0,5; 1; 5 и 10 мас.% С (чернь) от температуры спекания

Исследованы плотность и микротвердость нанокompозитов системы Si₃N₃-0,5; 1; 5 и 10 мас.% С (чернь), спеченных при давлении 4 ГПа и температурах 1100–1800 °С. Установлено, что с увеличением температуры спекания нанокompозитов до 1600 °С их величина возрастает. При этом максимальные значения микротвердости достигаются при более высокой температуре спекания (1700 °С), чем плотности (1600 °С), что связано с началом взаимодействия между компонентами исходной шихты при температурах 1700 °С и выше.

Установлено, что в композитах различного состава при спекании образцов активации уплотнения за счет α→β превращения в нитриде кремния не происходит, что, по-видимому, связано более низкими упругими свойствами черни. С увеличением содержания черни в нанокompозите от 1 до 10 мас.% твердость его уменьшается, а пластичность возрастает.

Литература

1. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Комарова В.И., Комаров А.И., Жорник В.И. Структура и трибологические свойства модифицированной фуллеренами оксидокерамики //Фуллерены и фуллереноподобные

структуры: сб. науч. статей Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. С. 15–21.

2. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Фуллереновая чернь: строение, свойства и каталитические приложения // Междунар. науч. журн. «Альтернативная энергетика и экология». Т. 58, № 2. С. 59.

3. Куц С.Д., Комарова В.И., Комаров А.И. Фуллереновая чернь как эффективная добавка в смазочные материалы // Углеродные наноструктуры. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова, 2006. С. 277.

4. Balazsi Cs., Weber F., Kover Zs. et al. Development of Preparation process for CNT/Si₃N₄ Composites // Key Eng. Mater. 2005. Vol. 290. P. 135.

5. Urbanovich V.S., Gogotsi Y.G., Nickel K.G., Backhaus-Ricoult M., Shipilo V.B., Yanushkevich K.I., Guerin V. Properties of high dense α -Si₃N₄ ceramics, sintered at high static pressure. British ceramic proceeding No. 60. Book 718. IOM Communications Ltd, Cambridge, 1999, Vol. 2. P. 9–10.

EFFECT OF HIGH PRESSURE SINTERING ON THE PROPERTIES OF Si₃N₄-C(FULLERENE BLACK) NANOCOMPOSITES

V.S. Urbanovich¹, A.L. Krivulets², L.V. Sudnik³, V.S. Niss⁴,
S.V. Grigoriev⁴, A.M. Shatilina¹, V.M. Oichenko⁵, I.I. Timofeeva⁶,

¹Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

³Research Institute of Impulse Processes with Pilot Factory, Minsk, Belarus

⁴Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

⁵A.F. Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Saint Petersburg, Russia

⁶I.N.Frantsevich Institute of Materials Sciences Problems NAS of Ukraine,
Kiev, Ukraine

Effect of fullerene black (0.5–10 wt.%) on density and microhardness of silicon nitride ceramics depending on sintering temperature in interval from 1200 to 1800 °C at pressure up to 4 GPa has been studied. Microhardness increase of nanocomposite up to 20%.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ
ГИДРОКСИАПАТИТОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ЗАДАНЫМИ
СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА
ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ ИНФОРМАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

В.Н. Лясников, С.К. Сперанский, О.Д. Муктаров
Саратовский государственный технический университет
имени Ю.А. Гагарина
fintm@sstu.ru

Приведены современные методы автоматизации контроля плазмонапыленных биосовместимых покрытий на основе теории фракталов и Метода Главных Компонент. Рассматриваем методы интеллектуализации процесса напыления с использованием нейронных сетей и современных подходов для оптимизации настройки ее весовых коэффициентов: генетического алгоритма и сетей Байеса.

Особая заинтересованность в оценке качества плазмонапыленных покрытий проявляется в прогнозировании эксплуатационных характеристик таких сложных технических систем, как изделия медицинского назначения (рис. 1) с повышенными требованиями к надежности, безотказности и сроки службы.

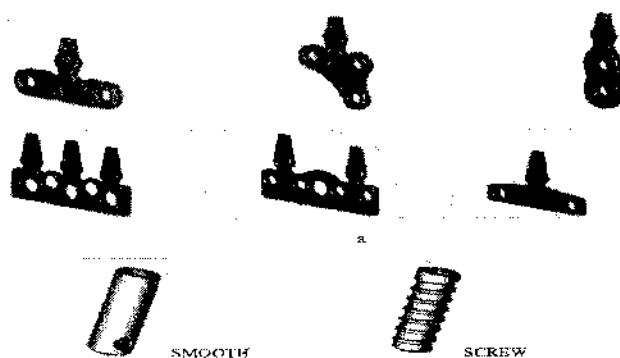


Рис. 1. Типы имплантатов: *a* – пластинчатые; *b* – цилиндрические

Плазмонапыленные гидроксиапатитовые покрытия обладают высокой адгезией, большой контактной прочностью, износостойкостью и остеоинтеграцией [1, 2]. Биоактивные плазмонапыленные материалы способны стимулировать рост клеток ткани, прилегающей к поверхности материала, и обеспечивать тем самым биоинтеграцию (рис. 2).

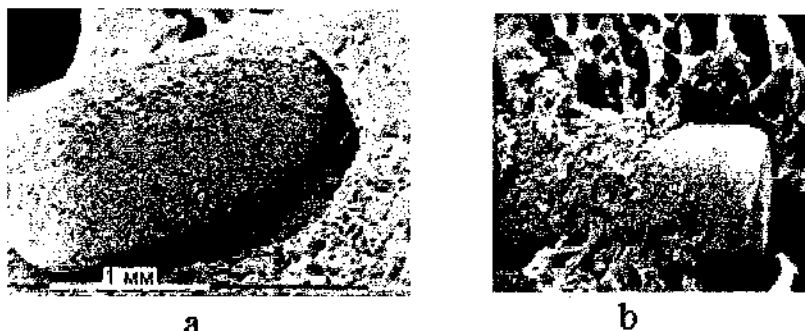


Рис. 2. *a* – имплантат без покрытия; *b* – имплантат с биопокрытием

Экспериментально установлено, что при наличии определенного структурно-морфологического состояния материала покрытия, которое достигается управлением режимами напыления гидроксиапатита, происходит резкое усиление остеогенной дифференцировки мезенхимальных мультипотентных стромальных стволовых клеток человека. Повышение эффективности использования плазменного напыления связано с разработкой методов и средств автоматизации и компьютеризации процесса напыления. Переход на автоматизированное нанесение покрытий обеспечивает стабилизацию параметров технологического процесса, а также исключает влияние квалификации оператора на свойства покрытий.

Получать достоверную информацию о структуре покрытия в автоматическом режиме было сложно из-за разнообразия формы и размеров его компонентов (агломератов, пор, шаров), что не позволяло формализовать описание и дать рекомендации по корректировке

режимов напыления [1]. Одним из возможных направлений решения этой проблемы является использование теории фракталов, а в качестве оценочного количественного параметра – *фрактальной (дробной) размерности* D и *фрактальных сигнатур* [3, 4]. Программная реализация методов вычисления фрактальных характеристик плазмонанпыленных покрытий позволяет непосредственно на экране компьютера отображать экспериментальные распределения локальных фрактальных размерностей (рис. 3, справа). Каждая траектория изображения на образце прямо пропорциональна значениям D_i .

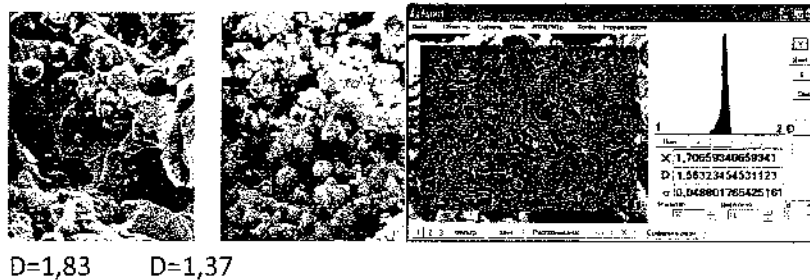


Рис. 3. Микроструктура плазмонанпыленного покрытия из керамики, полученная при разных параметрах напыления (слева) и результаты их обработка (справа)

Значительное влияние на эксплуатационные характеристики покрытия: *адгезию, когезию, удельную поверхность*, оказывают характеристики частиц, формирующие ее поверхность. Их форма, размер и плотность расположения отражают режимы плазменного напыления. Практический интерес представляет разработка алгоритма и программы автоматического распознавания их на цифровом изображении. При наличии такого инструмента, можно говорить о возможности создания системы автоматической оценки характеристик напыленных покрытий по цифровым фотографиям их поверхностей.

Мы предложили для классификации изображений применять *Метод Главных Компонент* [5–7]. Кроме того в работе мы использовали не только полутоновые изображения, но и их градиентные версии (рис. 4), полученные с помощью свертки изображения с оператором Собеля. В ситуации, когда контуры микрочастиц похожи друг на друга, градиентные версии изображений предоставляют дополнительную информацию, обеспечивающее более надежное детектирование.

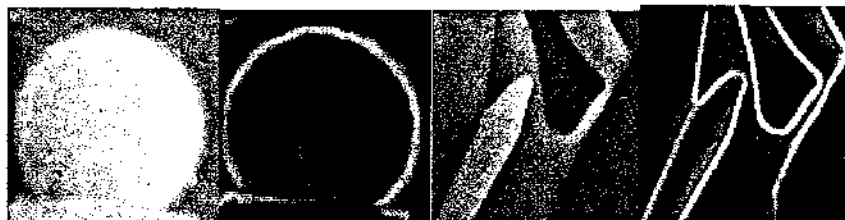


Рис. 4. Позитивные (слева) и негативные (справа) обучающие примеры вместе с соответствующими градиентными представлениями

Для нахождения всех частиц на снимке, полученном с помощью электронного микроскопа, нам необходимо пройти сканирующим окном по всему изображению и для каждого фрагмента определить, есть ли в нем микрочастица или нет. После применения детектора к снимку, мы имеем множество квадратных друг на друга наложенных рамок, большинство из которых сконцентрировано вокруг микрочастиц (рис. 5, слева). Поэтому в работе мы применили разработанный нами корреляционный метод удаления лишних рамок, основанный на вероятностном подходе (рис. 5, справа).

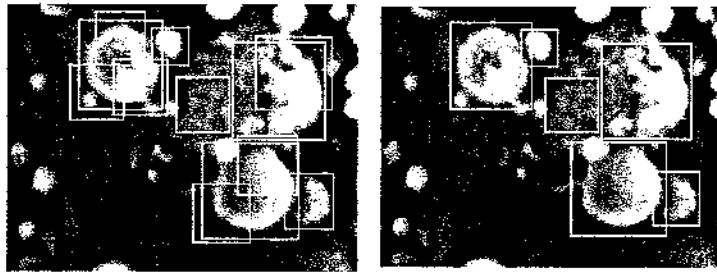


Рис. 5. Результат работы программы: слева – результат всех детектированных; справа – после использования корреляционного механизма исключения лишних, наложенных друг на друга рамок

Используя эту информацию, возможно формирование экспертной системы, которая будет способна автоматически анализировать снимки поверхности и формировать отчет о характеристиках полученного покрытия. В дальнейшем, эта информация может быть интегрирована в экспертную систему, управляющую режимами напыления материалов.

Важной задачей является установить соотношение между режимами напыления и характеристиками покрытия. В современных технологиях нашли применение нейронные сети [8, 9]. Нейронной сетью называется динамическая система, состоящая из совокупности связанных между собой узлов называемых *формальными нейронами*, и способная генерировать выходную информацию в ответ на входное воздействие.

Математическую модель одного *искусственного нейрона* можно представить уравнением

$$y = f(R) = f\left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + w_0\right),$$

где y – выходной сигнал нейрона;

$f(R)$ – функция выходного блока нейрона;

w_i – постоянный коэффициент – вес i -го входа;

x_i – i -й входной сигнал; $i=1, 2, 3, \dots, n$ – номер входа нейрона.

Выражению (1) может соответствовать структурная схема искусственного нейрона, представленная на рис.6 (справа). Как видно из рисунка схема включает n входных блоков умножения на коэффициенты w_i , один сумматор и выходной блок функционального преобразования. Функция, которую реализует выходной блок, получила название *функции активации* (обычно сигмоидальная).

$$f(\mathcal{G}) = \frac{1}{1 - \exp(-\mathcal{G})}$$

Коэффициенты w_i получили название *синаптических коэффициентов* или *коэффициентов межнейронной связи*. Эти коэффициенты являются аналогами синапсов биологических нейронов (рис. 6, слева).

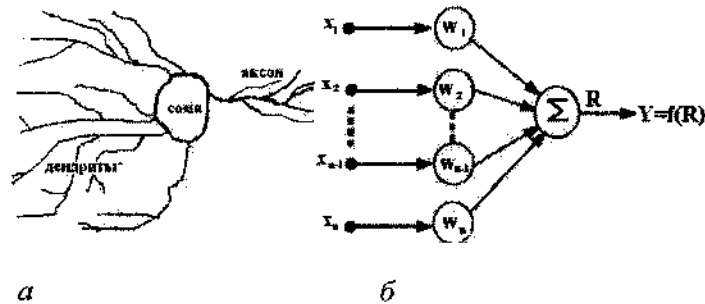


Рис .6. Биологический (а) и искусственный нейрон (б)

Искусственная нейронная сеть (рис. 7) не производит вычислений, она трансформирует входной сигнал (входной образ – ток дуги, дисперсность порошка, дистанция напыления) в выходной (фрактальность нанесенного покрытия), в соответствии со своей топологией и значениями коэффициентов межнейронной связи. При функционировании нейронной сети выделяют два главных режима работы – *обучение* и *рабочий*. Суть режима обучения заключается в настройке коэффициентов межнейронных связей на совокупность входных образов задачи плазменного напыления.

Установка коэффициентов осуществляется на примерах, сгруппированных в обучающие множества. Такое множество состоит из обучающих пар (не менее 100), в которых каждому эталонному значению входного образа соответствует желаемое (эталонное) значение выходного образа.

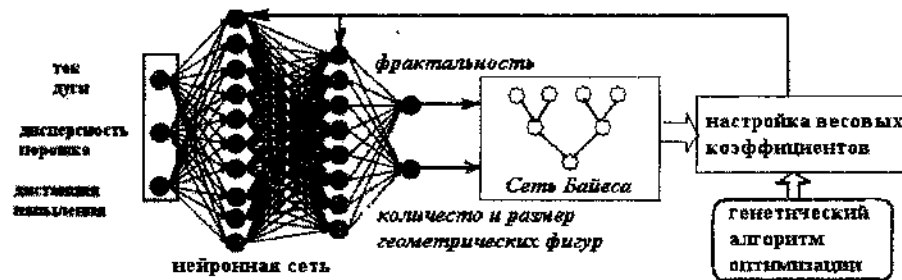


Рис. 7. Использование искусственной нейронной сети и сети Байеса

При первой подаче очередного эталонного входного образа, (ток дуги, дисперсность порошка, дистанция напыления) выходной сигнал Y_{NFT} (фрактальность, размер и количество характерных геометрических фигур из которых состоит покрытие: шаров, кубов, цилиндров и т.д.) отличается от эталонного. Блок обучения оценивает величину ошибки и корректирует коэффициенты межнейронных связей w_c с целью ее уменьшения. При каждой последующей подаче этого же эталонного входного образа ошибка уменьшается. Процесс продолжается до тех пор, пока ошибка не достигнет требуемого значения. Подсчет отклонения производится суммированием и делением разности между полученным выходным значением и количеством «пар».

Мерой успешности данного решения служит отклонение, являющееся разницей между исходными выходными данными и данными, полученными при подстановке в сеть всех тренировочных входных данных.

С математической точки зрения задача обучения нейронных сетей сводится к продолжению функции, заданной в конечном числе

точек на всю область определения. При таком подходе входные данные сети (параметры напыления) считаются аргументами функции, а ответ сети (качество покрытия: фрактальность, количество характерных геометрических объектов, пористость, шероховатость и т.д.) – значением функции.

$$Y_{NET} = f(\sum_{j=1}^q w_{ij} f_j(\sum_{l=1}^m w_{jl} x_l + w_{j0}) + w_{i0}).$$

В качестве методов обучения сетей, то есть нахождения вектора w , ранее применялись традиционные методы: обратного распространения ошибки и метод Ньютона. В наших исследованиях для этих целей мы использовали: генетический алгоритм и сети Байеса. Они отличаются параллельной обработкой множества альтернативных решений, концентрируя поиск на наиболее перспективных из них.

При функционировании первого алгоритма использовались операторы: отбора, кроссинговера, мутации [8]. Наблюдаемые результаты напыления редко могут быть описаны как прямые следствия строго детерминированных причин. При обучении нейронной сети предпочтительно использовать метод регуляции на основе вероятности Байеса, позволяющий определять такой вектор весовых коэффициентов w , при котором зависимость выходного сигнала от входного имеет более гладкий вид. На основании теоремы Байеса для условной плотности вероятности, описывающей распределение вектора веса w , можно записать:

$$p(w/D_K) = \frac{P(D_K/w)P(w)}{P(D_K)},$$

где $P(D_K)$ – плотность вероятности, являющаяся константой; $P(w)$ – априорная плотность вероятности при которой наиболее вероятными являются малые значения весовых коэффициентов; $P(D_K/w)$ – апостериорная плотность вероятности определяемая по формуле

$$p(D_K/w) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{Km/2} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^m (y_{ik} - y_i(x_k, w))^2\right).$$

В этой формуле $y_i(x_k, w)$ – детерминированная функция и соответствует математическому ожиданию выходной величины; y_{ik} – выходное значение величины при среднем квадратическом отклонении σ_y ; K, m – количество нейронов и слоев.

Наиболее вероятный вектор весовых коэффициентов w находится из условия: $w = \arg \max_w p(w / D_K)$.

При применении нейронных сетей необходимо знать, с какой погрешностью вычисляется значение качества покрытия Y в зависимости от новых входных параметров X , не входящих в обучающую выборку. Сеть Байеса позволяет находить среднее квадратическое отклонение выходной величины σ_y , при разных входных параметрах X и решить эту задачу.

В статье рассмотрены современные алгоритмы для автоматизации анализа морфологии плазмонапыленных покрытий: на основе теории фракталов и Метода Главных Компонент. Для управления процессом плазменного напыления биосовместимых покрытий описаны интеллектуальные подходы, реализованные на нейронных сетях с оптимизацией настройки ее весовых коэффициентов с использованием *генетического* алгоритма и *сетей Байеса*.

Литература

1. Лясников В.Н. Плазменное напыление в электронике и биомедицинской технике: учеб.пособие для студ. физ.-техн. спец. / В.Н. Лясников, Н.В. Протасова; Саратовский гос. техн. ун-т. - Саратов: СГТУ, 2010. – 285 с.
2. Lyasnikov V.N. Plasma sprayed coating of dental implants/Biomaterial-Living System Interactions 1995. Vol. 3. No. 3–4. Pp. 97–102
3. Потапов А.А. Фракталы в радиофизике и радиолокации. М.: Логос, 2002. – 664 с. Потапов А.А. Фракталы в радиофизике и радиолокации: Топология выборки. Изд. 2-е, перераб. и доп.- М.: Университетская книга, 2005.–848 с.

4. Malagon-Borja L., Fuentes O., Object detection using image reconstruction with PCA, *IVC*, 27: 2–9, 2009
5. Jolliffe I.T. Principal Component Analysis, Series: Springer Series in Statistics, 2nd ed., Springer, NY, 2002, XXIX, 487. 28 p.
6. Turk, M. and Pentland, A. Eigenfaces for recognition. // *J. of Cognitive Neuroscience*: 1991. 3(1): 71–86.
7. Методы робастного, нейро-нечеткого и адаптивного управления: учебник под ред. Егупова Н.Д. М. Изд-во МГТУ им. Баумана, 2002.–744.
8. Усков А.А. Интеллектуальные технологии управления: Искусственные нейронные сети и нечеткая логика. М.: Горячая линия – Телеком, 2004.–143 с.

**OBTAINING OF PLASMA SPRAYED
HYDROXYAPATITE COATING WITH SPECIFIED
MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS ON THE BASIS
OF CONTEMPORARY INFORMATIONAL TECHNOLOGY**

V.N. Lasnikov, S.K. Speransky, O.D. Muktarov
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia

In this paper, we introduce contemporary methods for automation control; Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coating on the Basis of fractal geometry and Principal Components Analysis. We elaborate technology of plasma spraying using artificial networks with genetic algorithm and Bayesian network.

**HEAT PIPES AND NANOTECHNOLOGIES
(NANO-COATING, NANO LIQUIDS AND NANO COMPOSITES
AS THE HP ENVELOPE)**

**Leonard L. Vasiliev, Leonid P. Grakovich, Mikhail I. Rabetsky,
Leonid L. Vasiliev jr.**

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy
of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
lvasil@hmti.ac.by

A new trend in the heat pipes and thermosyphons successful application is related with nanotechnologies. Nano liquids, nano coatings and nano composites invention open a new niche in the heat pipe and thermosyphon design and use. The aim of this work is to present a short review of some experimental results in the field of heat pipes and thermosyphons tests, using nano liquids and nano coating on the heat loaded zones. Nano fluids are considered as the vacant working liquids for the transparent flat mini heat exchangers heated by laser beam, or solar radiation. The combination of nano fluid and small channels constitutes an innovating method providing effectiveness, compactness and low thermal resistance. Thin porous nano coating in coaxial mini channels, or mini grooves of the heat pipe evaporator plays a role of additional centers for stable vapor generation, which do not require high superheating of the surface to obtain the heat transfer enhancement. The porous nano coating (thickness 25-100 μm) on the surface of mini grooves allows reducing its thermal resistance (2-3 times) and increasing the working fluid capillary pressure and permeability at the same time. Polymer composites reinforced by nano wires and nano particles are considered as promising alternative to metals. The new design of loop polymer based thermosyphon was suggested, designed and tested. The thermosyphon envelope consists of polyamide composite with nano carbon filaments and nano diamond particles to increase its effective thermal conductivity up to 11 $\text{W/m}^\circ\text{C}$, which is more than 40 times higher to compare with pure polymer thermal conductivity. It was found that a flat grooved evaporator thermal resistance Rev of polymer thermosyphon is the same order of merit as a classical aluminum smooth grooved heat pipe evaporator. In certain applications

polymers composites reinforced by carbon nano wires and nano particles can successfully replace the metal envelope of heat pipes and thermosypons.

1. INTRODUCTION

Considering the rapid increase in energy demand worldwide, intensifying heat transfer processes and reducing energy losses due to ineffective use now have become increasingly important task (Wen and Ding, 2005). Heat pipes are very flexible systems with regards to their effective thermal control of different heat loaded devices. A new stream in the modern heat pipe technology is related with nano fluid application. Recent advances in nano technology have allowed the development of a new nano fluids (NF), to describe liquid suspensions containing nano particles (NP) with thermal conductivity orders of magnitudes higher than the base liquids, and with sizes significantly smaller than 100 nm (Vassallo *et al.*, 2004; Bang and Chang, 2005) [1, 27]. It has been found that both thermal conductivity and viscosity increase with the concentration of nano particles, whereas when the temperature increases the viscosity diminishes and the thermal conductivity rises. Colloidal suspensions of nano-sized particles in a fluid, have recently gained popularity as cooling fluids mainly due to their enhanced heat transfer capabilities. However, there are controversies in the literature for the reported properties of nano fluids and their applicability, especially since there is no fundamental understanding that explains these enhancements. A better understanding of these fluids and how they interact with a solid boundary may be achieved by a detailed near-wall fluid flow study at nanoscale. NFs are very stable due to the small size and volume fraction of NPs needed for heat transfer enhancement. When the NPs are properly dispersed, NFs can offer numerous benefits besides the anomalously high effective thermal conductivity, such as improved heat transfer and stability, microchannel cooling without clogging, the possibility of miniaturizing systems scaling, or reduction in pumping power, among others. Thus, NFs have a wide range of industrial engineering, and medical applications in fields ranging from transportation, micromechanics, heating, ventilating and air conditioning systems, biomolecules trapping, or enhanced drug delivery. The nano coating of the heat pipe evaporators and nano particles based polymer composites design are also considered as a mean to increase its effective thermal conductivity.

Some new polymer based nano composites with effective thermal conductivity close to stainless steel are attractive materials for heat pipes fabrication Nano structures and nano materials are getting more and more commonly used in cosmetics, aerospace, communication and computer electronics. The generation of engineered nano structures represents a major breakthrough in material science and nano technology (You *et al.*, 2003; Das *et al.*, 2003) [5, 30].

2. NANO LIQUIDS FOR HEAT PIPES

In some cases it is interesting to make the mini-channels heat exchanger and heat pipes envelope from transparent material (glass, plastic) and to heat them by radiation, Fig.1.

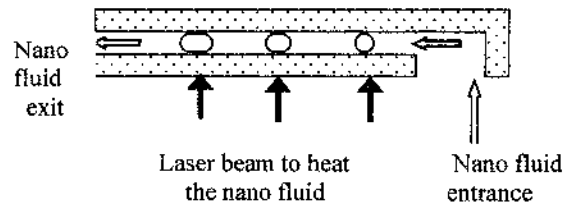


Figure 1. Schematic of the flat mini evaporator with transparent walls heated by impulse laser beam

Bubbles generation phenomena in mini volumes filled with nano fluid and the impulse arrived as the consequence of bubbles departure are the reason of NFs circulation in the mini heat pipe loop, Fig. 2.

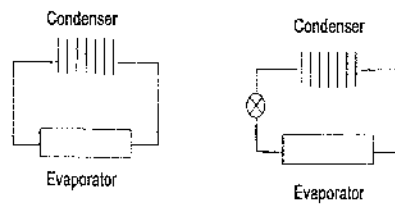


Figure 2. Schematic of two-phase loop with nano fluid (without mechanical pump – left and with mechanical pump - right)

This impulse is working as two-phase mini pump, which initiate the fluid circulation inside the mini channel. The bubbles are considered also

as a motive force to organize the fluid circulation in pulsating heat pipes and loop thermosyphons. Such types of two-phase cooling system, for example, are welcome and could have a good perspective for space applications in the system of the satellite thermal control. Transparent evaporators made from glass or plastic have a real practical interest for mini/micro fuel cells thermal control, photo electronic components cooling. High temperature heat transfer devices are also interesting to be used in power stations as transparent (glass) pulsating heat pipe heat exchangers in the air pre-heater for furnaces and boilers. One of the major interesting topics is the investigation of the influence of metal oxide NPs (Al_2O_3 nanoparticles) immersed in the fluid (water) on the local bubbles generation and two-phase heat transfer intensification to compare with pure water.

As it was previously shown by D. Lapotko (Lapotko and Lukianova, 2005; Lapotko, 2006) [9, 10] the heat flow generated by light-absorbing nano particles (gold NPs) initiates more intense bubble generation when short laser pulses are used as primary sources of thermal energy, Fig. 3.

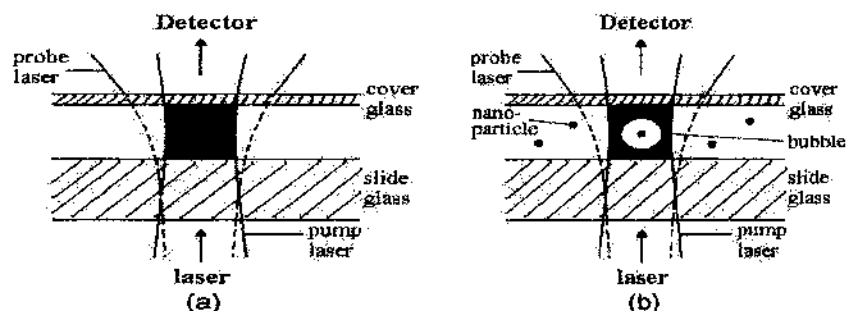


Figure 3. Visualization of the bubble generation by short laser pulse (532 nm, 10 ns) in mini channel of the flat evaporator with nano fluid (water + Al_2O_3 NPs). (a) - control pure water; (b) - nano fluid; $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ particle < 220 nm

The temporal scale of photothermal conversion of the energy is limited by the duration of laser pulse and provides good thermal confinement of the heat release in NPs. The main role of such energy absorbing NPs is to generate the heat in NFs volume. The limitation of this method for vapor generation is in delivery of the energy into the point of interest: it should be optically transparent to allow optical radiation to reach for the NPs. NPs are considered as additional centers of nucleation due to increased surface of liquid/solid interaction. Are NPs in such a case stimulates the appearance of

earlier threshold of vapor generation? The second aim is to validate this hypothesis and evaluate the influence of “passive” NPs (Al_2O_3 particles as non absorbing energy media), as the element of heterogeneity in the fluid on the decrease of the energy threshold of bubble generation. Such NPs are considering now as additional centers of nucleation due to increased surface of liquid/solid interaction, Fig. 4.

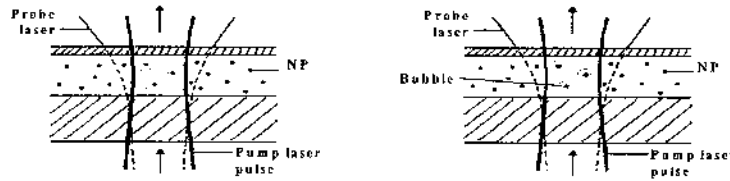


Figure 4. Experimental model: laser-induced heating of the volume of liquids with non-absorbing nano particles Al_2O_3 (left); generation of laser-induced bubbles around gold light-absorbing nano particles (right); single laser pulse: 532 nm, 10 ns

For all studied cases the bubble-specific photo-thermal signals (Fig. 3 – 5) - PT-responses and PT-images - were detected and evaluated. Bubble-specific PT – response has negative symmetrical profile; its front describes bubble expansion and the tail describes bubble collapse. The length of bubble-related signal response indicates bubble life-time (Figure 5 (left)). In the homogeneous media bubbles emerge in all area of the pump laser beam.

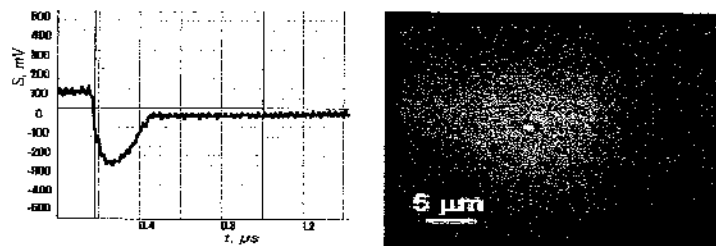


Figure 5. Photo-thermal signals obtained from individual bubble, which was generated in transparent micro-evaporator: PT-response with bubble-specific shape (left) and PT-image (right). Y axis is for the output of the photodetector (mV)

The diameter of the bubbles is much smaller than that for heated volume (cell or laser beam, Figure 5 (right)). Regardless of the medium the bubble generation process had statistical nature with the bubble generation probability PRB from 0 to 1. The energy threshold of bubble generation for light absorbing gold particles is less to compare with Al_2O_3 particles and the pure water. Convective heat transfer in mini channels using nano fluid is treated as heterogeneous mixtures with weak solutal diffusivity and possible Soret separation.

3. NANO COATINGS IN HEAT PIPES

A number of studies on evaporation phenomena in grooves of heat pipes have been carried out over the last decade (Holm and Goplen, 1979; Suman *et al.*, 2005; Mirzamoghadam and Catton, 1988) [6, 15, 20]. Most investigators have focused their attention on the liquid evaporation on menisci formed in smooth grooves with extended thin film, as shown in Fig. 6(a) (Stephan and Busse, 1992; Ma and Peterson, 1996) [13, 19]. It is known that the heat transfer intensity on evaporation in thin liquid films greatly exceeds the heat transfer intensity of the pool boiling. Though capillary grooves possess indisputable advantages, they present certain restrictions in evaporation and boiling of liquid which are related to the special features of heat transfer in the grooves. Intensive heat transfer in the grooves occurs on the thin film region that extends from the intrinsic meniscus. However, the extended thin film in the grooves with different sections constitutes only a small portion of the total surface of the grooves.

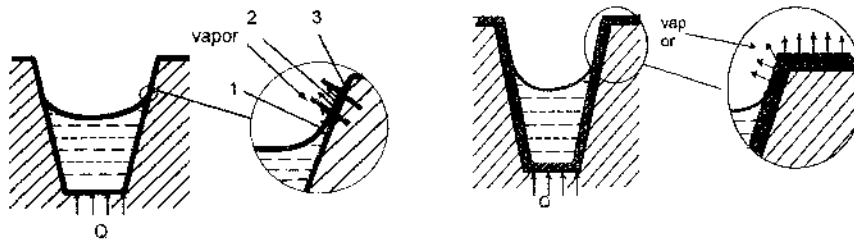


Figure 6. Evaporation phenomena in trapezoidal grooves: (a) smooth; (b) with porous layer. 1 – liquid meniscus, 2 – thin film – zone of extensive heat transfer with evaporation, 3 – dry zone of groove

A large fraction of the groove surface in the grooved heat pipe evaporator (GHP) is covered by the thick liquid film, or the intrinsic

meniscus, where the local heat transfer coefficient is particularly low due to the small thermal conductivity of the liquid or dry part of the groove, where only natural or mixed vapor convection exists between the solid surface and vapor phase. Compared to the heat transfer with liquid–vapor phase changes, the convection heat transfer coefficient in the dry area of the groove surface is insignificant and can be safely neglected. As the heat flux increases, the meniscus in the groove recedes and the dry area, a region of pronouncedly low heat transfer performance, increases as well. In 1981 an innovative method was proposed, (Vasiliev *et al.*, 1981) [21], Fig. 6b, to enhance the evaporative heat transfer in grooves of GHP. The surface of trapezoidal grooves (copper GHP) of the HP evaporator was covered by a thin porous layer of copper sintered powder to ensure an extended surface of evaporation with high heat transfer intensity. Evaporative heat transfer occurs on the meniscus inside the porous coating of the groove (on its bottom and the edge simultaneously). The latter not only improves capillary forces action but also considerably extends the surface of the evaporation accompanied with high heat transfer in comparison with the smooth groove. Capillary forces distribute the liquid inside the porous volume of the wick. The surface of the groove edge beyond the zone of the main meniscus turns to be wetted uniformly and the area of effective evaporation is increased manifold. Nano coating of the heat loaded surface have a grand potential to increase the wettability and heat transfer intensity in small size heat transfer devices such as mini heat pipes and miniature heat exchangers. To stimulate the bubbles generation an advanced technology of particles deposition on extended surfaces of heat transfer was studied in the past (Mitrovic, 2006; Vasiliev *et al.*, 2004; Vasiliev *et al.*, 2007) [16, 22, 23]. Micro heat pipe effect inside the porous structure + two-phase forced convection in the annular mini channel were considered thermodynamically as an efficient mean to improve parameters of mini evaporator. Such evaporator is used as an effective cooling device for micro and optoelectronic components (Xie *et al.*, 2003; Vasiliev *et al.*, 2006) [25, 29]. Investigation of boiling and evaporation heat transfer in mini-grooves inside the single horizontal tube (smooth and with porous coating) is a good tool to analyze the cooling efficiency of heat pipe. Due to its

excellent performance, the lack of impact on the environment (zero ODP and GWP < 3) and its physical properties ammonia - a long-term alternative refrigerant was used in compact heat exchangers and heat pipes. To prove the suggested hypotheses the thermal behavior of Grooved Heat Pipes (GHPs) and Grooved Heat Pipes with porous layer (GHPPL) was tested. To guarantee identical boundary conditions GHP and GHPPL samples were tested simultaneously on the same experimental bench in parallel at a temperature range between -30°C and 70°C, typical for the electronic components application. The set of experiments was performed with copper sintered powder and Al₂O₃ porous coating on copper and aluminum pipes. After the tests it was observed that the evaporator thermal resistance ($R_{e,v}$) of GHPPL was low in comparison with $R_{e,v}$ typical for smooth GHPs. Thermal resistance of GHPPL is 1.3 to 1.4 times lower (between 0.021 and 0.018 W/K) to compare with GHP (between 0.025 and 0.035 W/K). A detailed analytical model was developed (Wang and Catton, 2011) in order to predict the evaporation heat transfer intensity in a triangular groove. The trapezoid fins disposed between triangular grooves were covered by a thin porous layer. It was shown that the heat transfer in such grooves is three to six times higher than in smooth grooves. As a result, in the new advance design of the GHPPL the significant intensification of heat transfer was obtained.

So, the application of NCs technology is encompassed on improving the cooling capability of GHPPLs. Porous Nano Coating (NC) of GHP evaporators formed from micro- and nanoparticles enhance heat transfer not only in the thin liquid film, Fig.7a, but also in the liquid pool and flooded surfaces, Fig.7b. Thin porous NC plays the role of additional centers for stable vapor generation, which do not require high superheating of the surface. The porous NC (thickness 25-100 μm) on the surface of mini-grooves of the GHP allows reducing its thermal resistance and increasing the working fluid capillary pressure and permeability at the same time.

Unlike the heat transfer with boiling on the smooth surface the liquid evaporation/boiling on the porous coating (for example, like aluminum oxide NCs) is characterized by the constant sources of nucleation, Fig.6, 7.

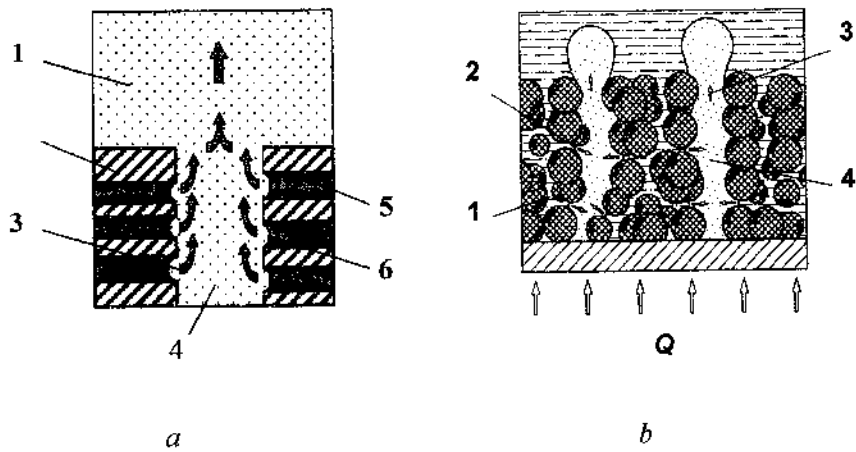


Figure 7: Model of heat transfer on the edge (a) and bottom (b) of the GHP mini groove with porous coating

a) upper part of the groove edge: 1 – vapor, 2 – solid part of the wick, 3,6 – vapor stream, 4 – macropore free of liquid, 5 – micropore with capillary liquid flow;

b) bottom part of the groove (liquid pool): 1 – micropore, 2 – interface meniscus of evaporation, 3 – vapor bubble, 4 – vapor stream

It is so due to the limited number of evaporation menisci available inside the porous wick. In porous coatings the liquid/vapor interface consists of menisci, which are situated inside the macropores and numerous menisci disposed between macro and micropores. The menisci of the evaporation disposed on macropore are typical for low heat flux, when the wick is completely saturated with liquid. For such low heat flux the heat transfer is realized by conduction through the wick. The menisci of the evaporation available in mini pores are typical for high heat flow, when the menisci in macropores recede and become open for the vapor flow. For such a case many nucleation sites are becoming the centers of the vapor generation inside the macropore (micro menisci are developing on the interface between macro and micropores). Following the experimental data, the upper part of the groove initiates more intense heat transfer compared to the bottom part of the groove saturated with the liquid (Vasiliev *et al.*, 2012a) [25].

The heat flux q going through the wall of the GHP can be written as:

$$q = \frac{T_w - T_{sat}}{\frac{\delta_{wick}}{k_{eff}} + \frac{1}{h_e}}, \quad (1)$$

where $T_w - T_{sat} = \Delta T_t$ and is determined as:

$$\Delta T_t = \frac{2 \sigma T_{sat}}{h_{lv} \rho_v} \left(\frac{1}{r_v} - \frac{1}{r} \right). \quad (2)$$

The effective thermal conductivity of porous system has been a source of interest over the last two centuries. As for now, numerous experimental materials have been devised and a large number of formulae have been put forward to calculate the effective thermal conductivity of porous systems, (Luikov *et al.*, 1968) [12]. The method of generalized conductivities for the determination of effective thermal conductivity was used in GHP wick analysis.

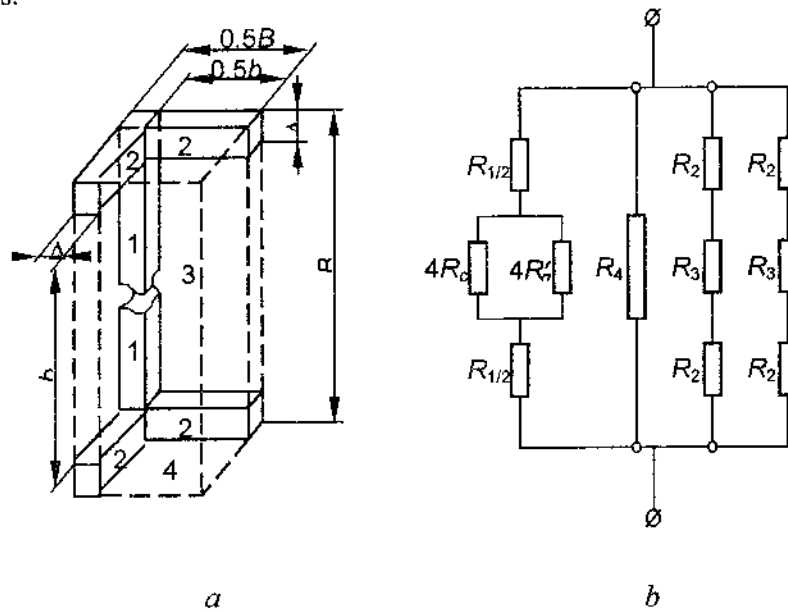


Figure 8. One quarter of the porous coating elementary cell (a), and diagram of its thermal resistances (b)

Here, one assumes the complex of Al_2O_3 particles in the elementary cell on the GHP evaporator to be symmetric and considers only quarters of two particles contacting each other.

The schematic of an elementary cell of a capillary porous material and its thermal resistance network is shown on Fig. 8.

Let V be the total volume of an elementary cell; V_1 , the volume of solid phase of the elementary cell; V_2 the volume of the vapor phase (macropore). The liquid phase is disposed between two solid particles 1 (in micropore), Fig.8 (a) and Fig.8 (b). Following Luikov, A.V. et al., 1968[12], $\Delta/B = X$ and $H/b = X/(0.5 - X)$. Finally, the wick porosity is considered as $\Pi = f(H/b)$.

The effective thermal conductivity k_{eff} of the wick is calculated as:

$$\frac{k_{eff}}{k_s} = \frac{1}{\frac{1}{(H/B)^2} + A} + v_g (1 - B)^2 + \frac{2}{1 + s/b + \frac{1}{v_g s/B}}, \quad (3)$$

where

$$A = \frac{1}{\frac{k_c}{k_s} + \frac{v_g'}{4} \left(\frac{s}{B}\right)^2 \cdot 10^3}, \quad B = b + s, \quad s = 2\Delta. \quad (4)$$

This complex number A characterizes the thermal resistance of the contact between two Al_2O_3 particles. The term of equation (3) v_g - is the ratio of thermal conductivity of the liquid (ammonia) to solid (Al_2O_3). $v_g = k_l/k_s$; k_c - thermal conductivity of the thermal contact between the particles of Al_2O_3 in vacuum. The thermal conductivity of the porous particles Al_2O_3 k_s is equal to 2.1 W/m·K.

The calculated data of the effective thermal conductivity of the porous deposit saturated with liquid (ammonia), or vapor are presented in Table 1.

Table 1. Calculated values of k_{eff} of the Al_2O_3 porous coating (thickness $\delta = 50 \mu\text{m}$), completely saturated with liquid or vapor.

Temperature, °C	-10	30	40
k_{eff} (liquid), W/(mK)	1.14	1.09	1.07
k_{eff} (vapor), W/(mK)	0.646	0.656	0.659

The parameters of different GHPs [S1-(S1-1), S2-(S2-1), and S3-(S3-1)] as a function of the temperature were investigated for constant heat load (Vasiliev *et al.*,2012b). GHPs with smooth grooves are S-1, S-2 and S-3, Fig. 9. GHPPLs with porous coating are S1-1, S2-1, S3-1. The difference of the heat transfer intensity between them is 1.3-1.6 times, Fig.10-12.

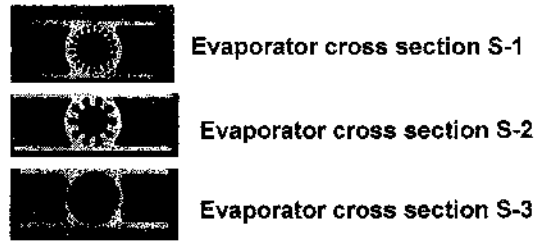


Figure 9. Cross section of the aluminum heat pipe evaporators S1, S2, S3

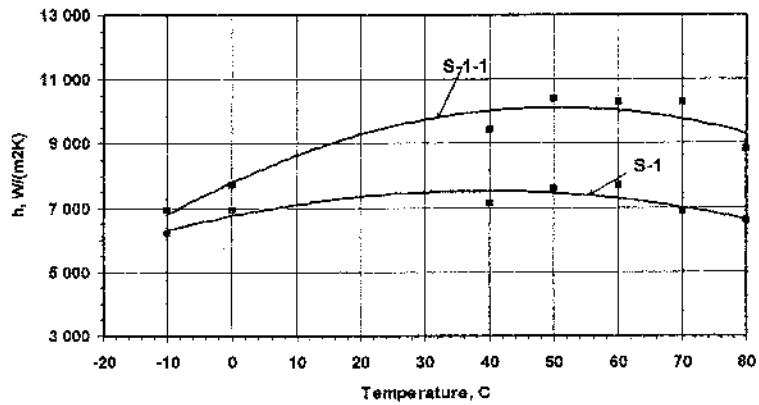


Figure 10. Heat transfer intensity in the evaporators S1 and S1-1 (ammonia) as a function of the temperature of saturated vapor

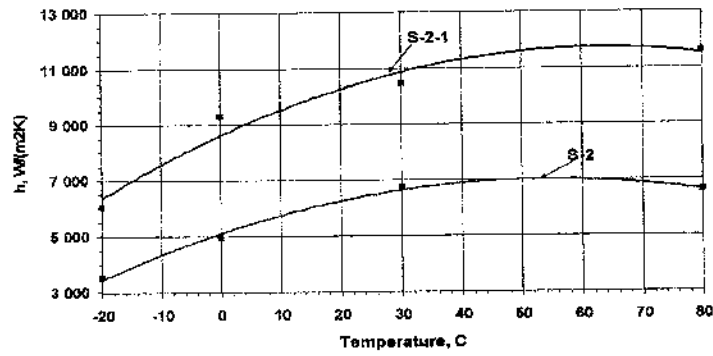


Figure 11. Heat transfer intensity in the evaporators S2 and S2-1 (ammonia) as the function of the saturation vapor temperature

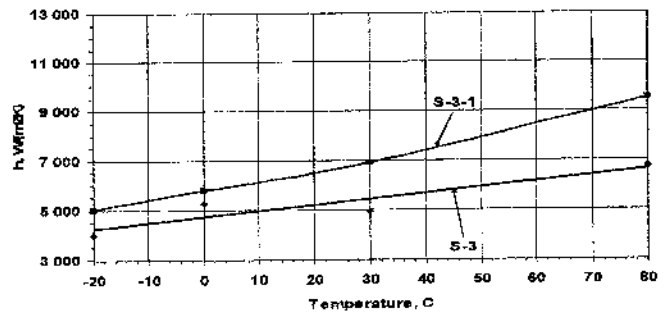


Figure 12. Heat transfer intensity in the evaporators S3 and S3-1 (ammonia) as function of the saturation vapor temperature

An appreciable increase in the heat transfer intensity was noted for all GHPPL with porous coating to compare with GHPs with smooth grooves. The evaporator S2-1 has the highest heat transfer intensity, Fig.11. The S2-1 portion of the total area occupied by the crests of edges is the largest and equal to about 0.6. For S1-1 it is equal 0.43 and for S3-1 is equal 0.33. These data are in good agreement with those data published by Edwards *et al.*, 1973[24, 25] [7].

The value of the surface of the GHPPL edge, Fig. 13, is important to know the input of the evaporation from the nano porous coating to the vapor channel of the GHPPL.

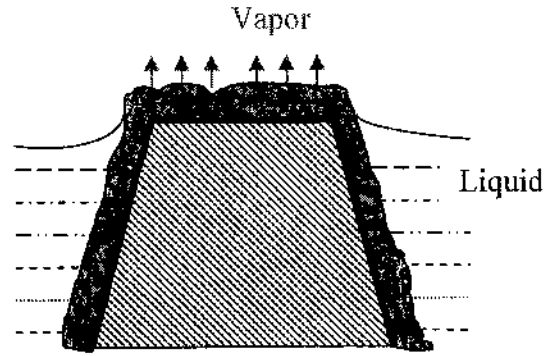


Figure 13. Schematic of the liquid evaporation at the edge of GHP with porous coating

Heat flux removed from the porous layer of certain thickness and length can be determined, using formula:

$$q = \frac{\frac{2\sigma \cos \theta}{R_p} - \rho_l g L \sin \phi}{\left(\frac{\mu_l}{\rho_l K A_w} + \frac{1}{n_{\max}} \frac{8\mu_v \delta_v}{\rho_v r_v^4 L} \right) \frac{LA_e}{h_{fg}}} \quad (5)$$

Capillary transport of liquid in thin coatings with micro porous structure can become an appreciable factor that limits the heat removal value. A maximum curvature of the meniscus is determined by the dimensions of the nano particles. For a GHPPL fin with a rather wide edge or in the case of liquid meniscus deepening inside the mini channel the capillary potential of the coating may turn to be insufficient. In this case, a portion of the edge surface can be dried and the effect of the porous coating is decreasing.

Fig. 14 shows the estimated maximum of the heat flux that can be removed from one crest of the groove edge, when the groove is wetted completely. The heat flux value depends on the liquid temperature. It is assumed that the main meniscus of the liquid lies at the groove base.

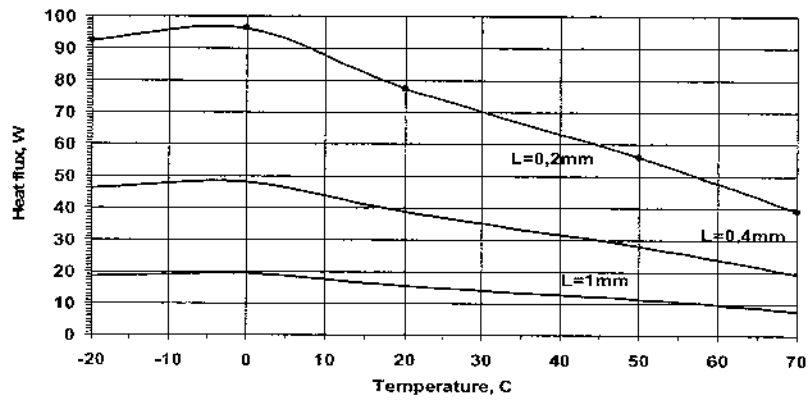


Figure 14. Heat flow removed from one edge of the capillary groove with porous coating as a function of temperature. L is the edge width, mm; temperature of ammonia vapor -20°C

The capillary structure used in the experiments is shown in Fig. 15. It was made from the aluminum oxide micro and nano particles.

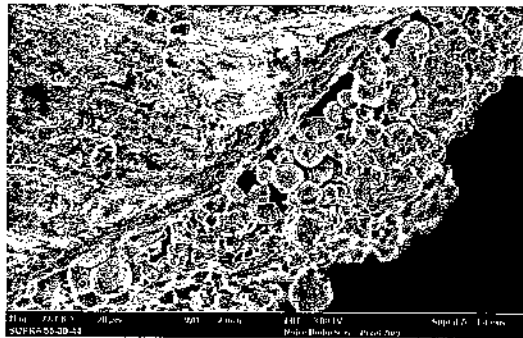


Figure 15. Aluminum oxide porous coating of GHPPL mini groove

Visual analysis and experimental validation of the heat transfer intensity using nano-porous technology (GHPPL) testify the heat transfer enhancement (2.5 to 3 times) compared to the heat transfer occurring on the same GHP with smooth grooves. Micro and Nano porous coating of mini-fins completely modifies the hydrodynamics of two-phase flow in mini

grooves. A micro-scale effect is essential inside a porous body, and a mini-scale effect is available in the groove. A porous coating with open pores can be considered as a medium in which a large number of “micro heat pipes” with zones of evaporation and condensation are available, Fig.6-7. Mini/micro porous coating on the GHPPL remarkably enhances heat transfer (Ma and Peterson, 1997; Mirzamoghadam and Catton, 1988) [13,15]. It means that the heat flux increasing may occur with a slight increase of the wall temperature.

4. POLYMER COMPOSITES REINFORCED BY NANO WIRES AND NANO PARTICLES

Polymer-metal composites (Carlberg *et al.*, 2012) [3] are becoming an attractive subject due to their unique surface morphology. They can be made on the base of polymeric films metalized from one or both sides with a noble metal (gold or platinum), (Kim and Shahinpoor, 2003; Slepíčka *et al.*, 2012) [8, 17]. Considerable efforts have been devoted to the design and fabrication of controlled organic/inorganic composites with novel properties, including optical, electrical, chemical, biological, and mechanical properties (Bledzki and Gassan, 1999; Stankovich *et al.*, 2006) [2, 18]. In these hybrid systems, phase separation occurs naturally because they are composed of two materials with totally different chemical characteristics (Lipatov *et al.*, 2002) [11]. Besides the polymer-metal composites the carbon fibre reinforced carbon composites, epoxy and phenolformaldehyde composites reinforced by glass and carbon wires, polyamide composite materials with nano carbon filaments and nano diamond particles are also the subject of interest in the designing of the polymer loop thermosyphons and heat pipes. The envelope of such heat pipes have the effective thermal conductivity 10-40 times more to compare with the pure polymer material. The evaporator and condenser flat interface of such thermosyphons and heat pipes are interesting to be used for the heat-generating elements cooling and heat sink heating. Actually some polymer heat transfer equipment are used in different devices (Wu, *et al.*, 2012; Mochizuki *et al.*, 2013; Vasiliev and Vasiliev Jr., 2013) [4, 14, 26]. In this work a loop thermosyphon with flat interface is considered. The schematic of this flexible thermosyphon is shown on Fig.16. Its envelope is made of polyamide composite with nano carbon filaments and nano diamond particles to increase its effective thermal conductivity. The

effective thermal conductivity of composite is equal to $11 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$. The width and length of the thermosyphon (evaporator and condenser) is 30 mm and 250 mm, respectively. Its thickness is 10 mm. There are two flexible vapor and liquid lines made from pure polyamide used to join the evaporator and condenser. The grooved capillary structure of thermosyphon is made as longitudinal mini channels, allowing the condensed liquid to wet uniformly the heat transfer surface.



Figure 16. Flat loop thermosyphon made from polymer composite (Polyamide reinforced by carbon nine filaments and nano diamond particles)

The working fluid of the thermosyphon is iso-buthan. The temperature distribution along the evaporator, adiabatic zone and condenser of the thermosyphon for different heat flow is shown on Fig.17. Thermal resistances of evaporator and condenser as a function of heat input and vapor temperature are shown in Fig. 18 and 19. Three zones of temperature distribution could be observed in the evaporator, transport zone (vapor line) and condenser. The temperature difference $T_w - T_{sat}$ between the external wall of the evaporator, T_w , and the saturated temperature of the adiabatic zone, T_{sat} , was measured by four thermocouples. Saturation conditions were maintained by regulation of temperature and fluid flow through the condenser.

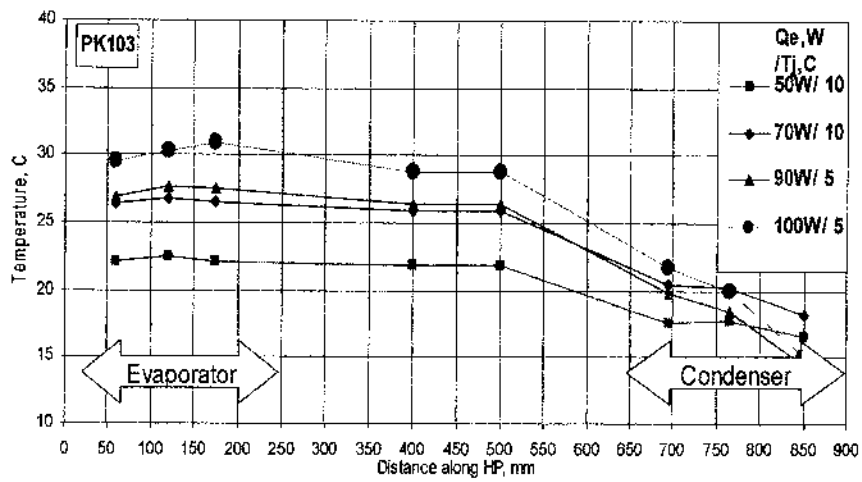


Figure 17. Temperature distribution along the evaporator, transport zone and condenser of the thermosyphon as the function of heat input

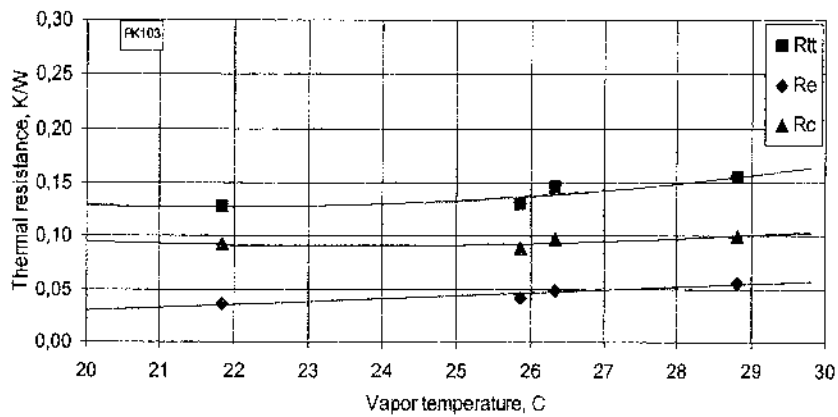


Figure 18. Thermal resistance of evaporator (R_e), condenser (R_c) and total thermosyphon (R_t) as a function of heat input

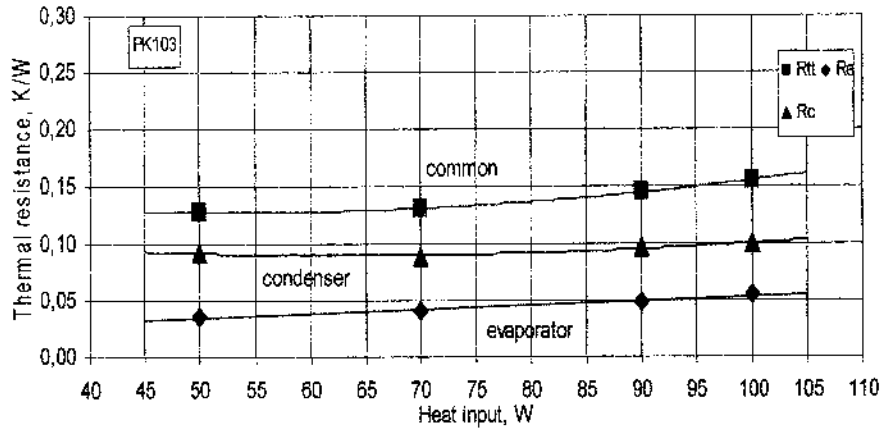


Figure 19. Thermal resistance of evaporator (R_e), condenser (R_c) and total thermosyphon (R_{tt}) as a function of the vapor temperature in the adiabatic zone (vapor pipe)

5. CONCLUSIONS

1. Recent advances in nanotechnology have allowed development of a new nano fluids and nano coatings, intensifying heat transfer processes and reducing energy losses. Nano fluids and nano coatings have been used as the means to increase the heat transfer intensity in original designs of heat pipes and thermosyphons evaporators.

2. Comparative studies of the heat transfer coefficients of the evaporators with different types of capillary grooves were conducted. The regimes of both evaporation and boiling of the working fluid (ammonia) were provided in the set of experiments with the evaporators having smooth capillary grooves and capillary grooves with nano porous coating of walls with a thickness of 20-100 μm . Within the entire studied range of temperatures and heat loads the heat transfer coefficients of evaporators with the nano porous coating are 1.3-1.8 times higher than of similar evaporators with a smooth surface of capillary grooves (0.015-0.02 K/W for GHP with nano porous layer and 0.025-0.035 K/W for classical one).

3. New type of horizontal polymer flat loop thermosyphon with nano technology application was suggested, designed and tested. It was

found that the evaporator thermal resistance Rev of polymer thermosyphon is similar to that of classical aluminum heat pipe.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank D.O. Lapotko, A.S. Zhuravlyov, A.V. Shapovalov, S.P. Bogdanovich and S.S. Pesetsky for their experimental contribution.

REFERENCES

1. Bang I.C, Chang S.H. (2005) Boiling heat transfer performance and phenomena of Al_2O_3 - water nano-fluids from a plain surface in a pool. *Int J Heat and Mass Transfer* 48, Pp. 2407–2419.
2. Bledzki A.K, Gassan J., (1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci*, 24, p. 221.
3. Carlberg B., Ye L.L., Liu J. (2012) Polymer-metal nanofibrous composite for thermal management of microsystems. *Mater Lett*, 75, Pp. 229–232.
4. Guan-Wei Wu, Sih-Li Chen, Wen-Pin Shih, Lamination and characterization of a polyethylenterephthalate flexible micro heat pipe, *Frontiers in Heat Pipes (FHP)*, 3, 023003 (2012) DOI: 10.5098/fhp.v3.2.3003, Available at www.ThermalFluidsCentral.org
5. Das S.K, Putra N., Roetzel W. (2003) Pool boiling characteristics of nano-fluids. *Int J Heat and Mass Transfer* 46, Pp. 851–862.
6. Holm F.W., Goplen S.P. (1979) Heat transfer in the meniscus thin film transition region. *ASME J. Heat Transf.* 101. Pp. 543–547.
7. Edwards D.K., Catton I. et al., (1973) Evaporation and Condensation in Circumferential Grooves on Horizontal Tubes, Presented at the 14th NHTC, Atlanta, GA.
8. Kim KJ, Shahinpoor M. (2003) Ionic polymer–metal composites: II. Manufacturing techniques. *Smart Mater Struct*, 12. Pp. 65–79.
9. Lapotko D., Lukianova E. (2005) Laser-induced micro-bubbles in cells. *Int. Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (1). Pp. 227–234.
10. Lapotko D., Lukianova E., Oraevsky A. (2006) Selective laser nano-thermolysis of human leukemia cells with microbubbles generated around clusters of gold nanoparticles, *Lasers Surg Med* 38 (1). Pp. 631–642.

11. Lipatov Y.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., Nesterov D.A.,(2002) Effect of polymer–filler surface interactions on the phase separation in polymer blends. *Polymer*, 43, p. 875.
12. Luikov A.V., Shashkov A.G., Vasiliev L.L., Fraiman Yu. E., (1968). Thermal Conductivity of porous systems. *Int. Journ. Heat Mass Transfer* 11. Pp. 117–140.
13. Ma, H.B. and Peterson, G.P., (1996) Experimental investigation of the maximum heat transport in triangular grooves. *ASME J. Heat Transf.* 118. Pp. 740–746.
14. Masataka Mochizuki, Aliakbar Akbarzadeh and Thang Nguyen (2013) A Review of Heat Pipe Practical Applications and Innovative Opportunities Application for Global Warming, Heat Pipes and Solid Sorption Transformation: Fundamentals and Practical Applications , Mechanical, *Aerospace & Nuclear Engineering. Taylor & Francis/CRC Press*, USA, Editors: Leonard L. Vasiliev and Sadik Kakaç. Pp. 145–212.
15. Mirzamoghadam A. and Catton I. (1988) A physics model of the evaporating meniscus. *ASME J. Heat Transf.* 110. Pp. 201–207.
16. Mitrovic J. (2006) How to create an efficient surface for nuclear boiling. *International Journal of Thermal Science* 45. Pp. 1–15.
17. Slepíčka P., Fidler T., Vasina A., Švorčík V. (2012) Ripple-like structure on PLLA induced by gold deposition and thermal treatment. *Mater Lett*, 79. Pp. 4–6.
18. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. (2006), Graphene-based composite, *Nature* 457(7230). Pp. 706–710.
19. Stephan P.C. and Busse C.A. (1992) Analysis of the heat transfer coefficient of grooved heat pipe evaporator wall. *Int. J. Heat Mass Transfer* 35 (2). Pp. 383–391.
20. Suman B., Sirshendu De., DasGupta S. (2005) Transient modeling of micro-grooved heat pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48. Pp. 1633–1646.
21. Vasiliev L., Grakovich L., Khrustalev D. (1981) Low temperature axially grooved heat pipe. *Proc. 4th Int. Heat Pipe Conf.* London. Pp. 337–348.
22. Vasiliev L., Zhuravlyov A., Shapovalov A., Litvinenko V. (2004) Vaporization heat transfer in porous wicks of evaporators. *Archives of Thermodynamics* 25 (3). Pp. 47–59.

23. Vasiliev L., Lapotko D., Lukianova E., Zhuravlyov A., Shapovalov A., Vasiliev L., Jr. (2007) Two phase heat transfer enhancement in micro channels and heat pipe evaporators with nano porous structures. *Proceedings of the 14th International Heat Pipes Conference (14th IHPC)*, Florianopolis, Brazil, April 22–27.

24. Vasiliev L., Zhuravlyov A., Zhapovalov A. (2012) Heat transfer in mini channels with micro/nano particles deposited on a heat loaded wall. *Journal of Enhanced Heat transfer* 19 (1). Pp. 13–24.

25. Vasiliev L.L., Grakovich L.P., Rabetsky M.I., Vasiliev L.L., Jr., (2012) Grooved heat pipes evaporators with porous coating, *Int. Heat Pipe Conference (16th IHPC)*, Lyon, France, May 20-24.

26. Vasiliev L.L. and Vasiliev L.L., Jr., (2013) Heat Pipes and Thermosyphons for Solid Sorption Machines and Fuel Cells Thermal Management, Heat Pipes and Solid Sorption Transformation: Fundamentals and Practical Applications , Mechanical, *Aerospace & Nuclear Engineering*. Taylor & Francis/CRC Press, USA, Editors: Leonard L. Vasiliev and Sadik Kakaç. Pp. 259–282.

27. Vassallo, P., R. Kumar, and S. D'Amico (2004). Pool boiling heat transfer experiments in silica–water nano-fluids, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 47: 407–411.

28. Wen D., Ding Y. (2005) Experimental investigation into the boiling heat transfer of aqueous based γ alumina nanofluids. *J Nanoparticles Research* 7. Pp. 265–274.

29. Xie X., Lee H., Youn W., Choi M. (2003) Nano-fluids containing multiwalled carbon nano-tubes and their enhanced thermal conductivities. *Journal of Applied Physics* 94 (8). Pp. 4967–4971.

30. You M., Kim J.H., Kim K.H. (2003) Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer. *Applied Physics Letters* 83. Pp. 3374–3376.

**ТЕПЛОВЫЕ ТРУБЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
(НАНОПОКРЫТИЯ, НАНОЖИДКОСТИ И НАНО-
КОМПОЗИТЫ ДЛЯ КОРПУСА ТЕПЛОВЫХ ТРУБ)**

Л.Л. Васильев, Л.П. Гракович, М.И. Рабецкий, Л.Л. Васильев мл.
Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси

Современные направления развития тепловых труб и термосифонов связаны с нанотехнологиями. Наножи́дкости, нанопо́крытия и наноко́мпозиты используются в новых конструкциях тепловых труб. В данной работе приводятся некоторые экспериментальные результаты исследований тепловых труб, в которых используются нанокомпозиты и нанопокрытия. Пористые покрытия (толщина 25–100 мкм) поверхности мини-каналов и наножи́дкости позволяют уменьшить термическое сопротивление испарителей и конденсаторов в 2–3 раза и в то же время увеличить капиллярное давление в фитилях тепловых труб. Полимерные композиты с наночастицами и волокнами, обладающие высокой теплопроводностью, могут рассматриваться как альтернатива металлов при изготовлении тепловых труб. Плоский испаритель полимерной тепловой трубы с капиллярными канавками имеет то же термическое сопротивление, что и алюминиевый.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПРИ ОБРАБОТКЕ АЛЮМИНИЕВОГО РАСПЛАВА
ЛИГАТУРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫЕ ЧАСТИЦЫ**

Д.В. Куис¹, А.Т. Волочко², А.А. Шегидевич², Н.А. Свидуневич¹,
А.В. Омелюсик¹, С.Н. Лежнев³

¹ Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь, dmitrykuis@mail.ru

² Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Карагандинский государственный индустриальный университет,
г. Темиртау, Казахстан

Приведены результаты исследования структурного состояния и свойств алюминиевых композитов, полученных с использованием лигатур Al–C.

В настоящее время особое внимание уделяется новым быстро развивающимся направлениям, имеющим в перспективе широкое практическое применение, что в полной мере относится к исследованиям и разработкам в области получения материалов с повышенными физическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Это обстоятельство обеспечило постоянно возрастающий интерес к композиционным материалам на металлической основе и, в частности, к литым алюминиевым композитам с модифицированной структурой и упрочненным различными наполнителями.

В данном исследовании предпринята попытка оценить возможность использования смешанных наноуглеродных форм (фуллереновая сажа, фуллереновая чернь) для получения необходимых свойств алюминиевого композита.

Для получения литого композита использовали основу – алюминий-кремниевый сплав марки АК9, обработанный лигатурой. Расплав готовили в индукционной печи ИСВ 0,004.

Лигатуры, содержащие 10 мас.% углерода, вводили в расплав АК9 при температуре 750–780 °С, время их расплавления составило 3–5 мин. Количество вводимой лигатуры в алюминиевый расплав рассчитывалось из условия 1 мас.% углерода в композите.

Для получения лигатур использовали в качестве металлической матрицы измельченную стружку алюминий-кремниевое сплава АК9 и углеродосодержащее сырье в виде фуллереновой сажи (ФС), фуллереновой черни (ФЧ), фуллеренов C_{60} (Ф) и микрокристаллического графита (Гр) (для сравнения) в соотношении Al – до 10 мас.% С в исходной смеси.

Технология получения лигатуры включала: механоактивационную обработку исходных материалов в планетарной мельнице, компактирование в жестких пресс-формах и горячее экструдирование. Механоактивационную обработку проводили 30–40 мин при частоте вращения центрального вала 400–600 об/мин при соотношении массы мелющих тел к массе загружаемых компонентов 20:1. Механоактивированные порошки компактировали в таблетки при $P = 450$ МПа. Далее таблетки экструдировали при температуре 450–500 °С с коэффициентом вытяжки ≥ 10 и получали лигатуру в виде прутков.

Методами рентгеноструктурного анализа, световой, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с системой качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа, Рамановской спектроскопии, исследовано структурное состояние композитов на каждом этапе их получения. Показатели механических свойств определяли стандартными методами. Антифрикционные свойства литых алюмоматричных композитов исследовали на машине трения УМТ 2 по схеме «диск–палец». В качестве контртела использовали сталь 40Х (≥ 45 HRC).

Исследование структуры алюминиевых лигатур, где в качестве исходных добавок использовали наноструктурированный углерод в виде Ф, ФС и ФЧ, выявило необычные частицы серого цвета (20–200 мкм) (рис. 1).

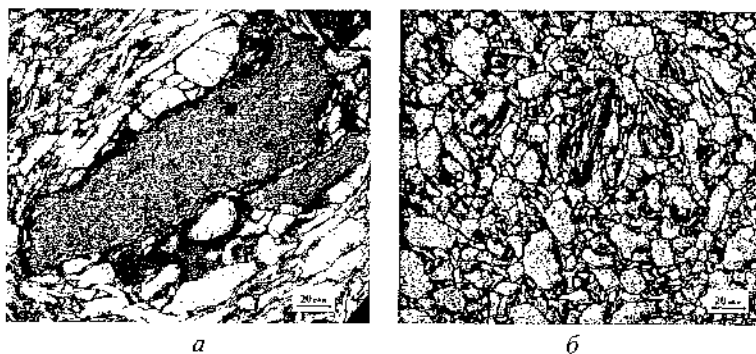


Рис. 1. Структура образцов лигатур Al-Si-C: *a* – Al-Si + 10% ФЧ, $\times 500$;
б – Al + 10% ФС, $\times 500$

Исследование данных частиц показало, что измерить твердость стандартными методами не представляется возможным, так как алмазная пирамидка не оставляет на них отпечатка или съезжает на мягкую алюминиевую основу. Рентгенофазовый анализ показал, что эти частицы не могут быть идентифицированы как карбиды. Вместе с тем микрорентгеноспектральным анализом EDX установлено, что эти частицы являются углеродными. Картина микродифракции серой частицы представляет собой два размытых кольца Лауэ, соответствующих первой и второй сферам углерода, свидетельствующих о полном разупорядочении, т. е. аморфном состоянии данной частицы [1].

Как отмечалось ранее, такие частицы содержат все изготовленные с наноструктурированным углеродом лигатуры – с ФС, ФЧ и Ф. При этом исследования не выявили принципиальных отличий в структурообразовании лигатур Al-Si-C, полученных с использованием дорогостоящего фуллерена более дешевых наноструктурированных материалов (ФЧ, ФС), что делает их перспективными для промышленного освоения.

Исследования на спектрометре комбинационного рассеяния света RAMANOR U-1000C показали, что спектр, полученный при изучении сверхтвердой углеродной частицы, представляет собой два характерных узких неперекрывающихся пика в области $1340, 1580 \text{ см}^{-1}$. Это подтверждает данные о разупорядочении – аморфизации серых фаз.

Положение D-линии $\nu_d = 1340 \text{ см}^{-1}$ и высокое отношение интенсивностей I_d/I_g типично для аморфного углерода [2].

Сравнение полученного спектра с существующими в литературе примерами дало возможность утверждать, что полученные частицы наиболее близки к стеклоуглероду (рис. 2).

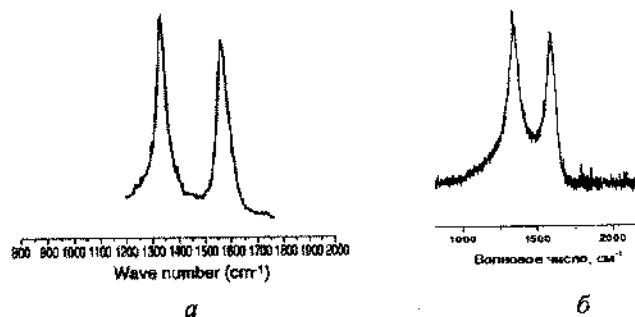


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеивания света: *a* – стеклоуглерод [3]; *б* – образец АК9 + 10 % С

Исследования показали, что при обработке алюминиевого расплава лигатурами с синтезированными стеклоуглеродоподобными частицами наблюдается существенное изменение структуры сплава основы, а следовательно, и его свойств. Одновременно с этим при введении лигатуры с Гр таких изменений нет.

Сплав АК9 в исходном состоянии характеризуется резкой неоднородностью структуры и включает α -твердый раствор, эвтектику и ряд достаточно крупных интерметаллидных (15–30 мкм) фаз (рис. 3, *a, в*). Дендриты также достаточно крупные и их размер находится в диапазоне 50–200 мкм. Твердость сплава составляет 70 НВ. При введении в расплав матричного сплава лигатуры со стеклоуглеродоподобными частицами из расчета содержания в сплаве 1 мас.% углерода формируется композит, структура которого значительно отличается от исходного сплава. Это проявляется в диспергировании всех структурных составляющих композиционного материала (рис. 3, *б, в*). Структура характеризуется высокой дисперсностью, при этом она более однородна и равномерна по сравнению с исходной, а дендриты α -фазы слабо выражены. Твердость этого композита в литом состоянии составляет более 100 НВ. Одновременно с

этим введение лигатуры, содержащей Гр, в расплав никак не отразилось на структуре сплава-основы и свойствах в целом.

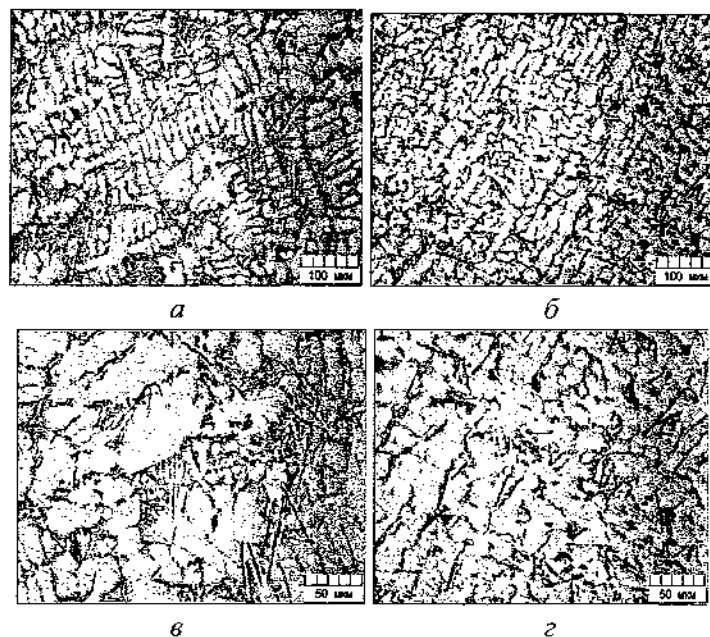


Рис. 3. Микроструктура сплава: а, в – исходного силумина АК9; б, г – литого композита с использованием лигатуры

Проведенные триботехнические испытания показали, что введение в расплав стеклоподобных углеродных частиц способствует снижению интенсивности изнашивания в сравнении с исходным – матричным сплавом. Так, использование микрокристаллического графита позволяет снизить интенсивность изнашивания до $I_m = 7,1 \cdot 10^{-3}$ мг/м, что обеспечивает повышение износостойкости этого композита в 3 раза по сравнению с матричным сплавом. Еще более выраженный эффект повышения износостойкости (более чем 5 раз) наблюдается при использовании лигатур со стеклоподобными углеродными частицами, при этом интенсивность изнашивания получаемых композитов находится в пределах $I_m = 4,2-4,7 \cdot 10^{-3}$ мг/м.

Таким образом, поэтапно изучены структурное состояние и свойства литых алюминиевых композитов, полученных с применением ультрадисперсного углеродсодержащего сырья. Такие материалы могут найти широкое применение при создании объектов новой техники, отличающихся высокими техническими характеристиками, в частности, для прецизионных деталей машиностроения, изделий, работающих на трение при повышенных нагрузочно-скоростных условиях.

Литература

1. Куис Д.В. и др. Особенности структурного состояния лигатур Al-C // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: сб. науч. статей VII Междунар. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» и III школы-семинара «Наноструктуры и наноматериалы: теоретические и прикладные аспекты», 9–12 июня 2013 г. Минск. С. 120-126.
2. Chu, L.Li. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // Materials Chemistry and Physics. 2006. Vol. 96. Pp. 253–277.
3. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. // Компьютерное моделирование. Екатеринбург, 2008.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES OBTAINED BY TREATING MOLTEN ALUMINUM LIGATURES CONTAINING CARBON PARTICLE

**D.V. Kuis¹, A.T. Volochko², A.A. Shegidevich², N.A. Svidunovich¹,
A.V. Omelusik¹, S.N. Legnev³**

¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

² Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus, Minsk, Belarus

³ Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

This work contains the results of a study of the structural state and properties of aluminum composites produced using alloys Al-C.

**ЗАКРЕПЛЕННАЯ НА ВОССТАНОВЛЕННОМ ОКСИДЕ
ГРАФИТА ПЛАТИНА И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ**

С.Д. Куш, Н.С. Куюнко, Н.Н. Дремова, Л.А. Коршунова
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ
ksd@icp.ac.ru

Использование углеродных наноматериалов в катализе и электрокатализе является важной и доминирующей тенденцией в нанотехнологии в течение последних трех десятилетий. Среди углеродных наноматериалов огромным интересом в последние годы пользуется графен, который состоит из однослойных углеродных листов, включает конденсированные ароматические шестичленники и обладает рядом уникальных свойств [1]. Не меньший интерес вызывают более доступные графеноподобные материалы, состоящие из нескольких графеновых слоев. Графен рассматривают как двумерную модель носителя катализатора [2]. Причиной этого интереса является относительно высокая проводимость и возможность использования графеноподобного материала как компонента электрокатализаторов.

Идеальный графен с плоскими углеродными листами непригоден в качестве носителя из-за невозможности закрепления каталитически активного металла. Фиксация частиц металла на носителе препятствуют их агрегации [3], тогда как частицы металла препятствуют агрегации графеноподобного материала [4]. Известный уже более 170 лет оксид графита с многочисленными кислородными функциональными группами рассматривается как подходящий носитель катализаторов, поскольку предполагают, что оксид графита может быть восстановлен до материала, подобного графену (например, [5]).

Ранее [6] мы отмечали, что кислородные группы оксида графита малопригодны для закрепления платины, а получаемый

восстановлением оксида графита материал по достигаемой степени восстановления и проводимости не близок к графену.

В настоящей работе частицы платины удалось закрепить на углеродном носителе, представляющем собой оксид графита, модифицированный химическим или термическим восстановлением и получить таким образом высокоактивные катализаторы гидрирования.

Воздействием химических агентов на оксид графита при умеренных (≤ 100 °C) температурах не достигается полного удаления кислорода и получения продукта, подобного графену. Тетрагидроборат натрия восстанавливает оксид графита до продукта с атомным соотношением C/O ≈ 7.6 . Продукт восстановления оксида графита гидразин гидратом содержит до 3% азота в виде пиридина и его производных, а отношение C/O существенно больше (17.8). Такие изменения в составе оксида графита наблюдаются как при одновременном восстановлении, когда в системе присутствует, кроме восстановителя, платина [6], так и при предварительном восстановлении в отсутствие платины.

В результате восстановления химическими агентами в ИК-спектрах продуктов, по сравнению с оксидом графита, преобладают, особенно при восстановлении NaBH_4 , полосы поглощения, относящиеся к группам O-H и C-H, однако резко уменьшаются полосы поглощения, связанные с продольными и угловыми колебаниями -ОН групп. В спектрах КР наблюдается смещение D-пика до 1344.1 см^{-1} и его сужение в $\sim 1,5$ раза, тогда как G-пик, относящийся к доменам неокисленной ароматической sp^2 -структуры, не меняет положения (1587 см^{-1}).

В результате термического воздействия оксид графита разлагается с экзотермическим эффектом до 200 °C с выделением газообразных продуктов: оксида углерода с m/e 28, воды (m/e 18) и диоксида углерода (m/e 44). Другие продукты (в частности, кислород с m/e 32) при этом не обнаружены.

Оксид графита характеризуется высоким ($45,02 \pm 2.5$ мас. %) содержанием кислорода и, вероятно, по этой причине, при нагревании наблюдается интенсивная потеря им массы со взрывом. Остаток после

взрыва содержит 19.39 ± 0.33 мас. % кислорода. Подобно продуктам химического восстановления оксида графита, в ИК-спектре остатка наблюдаются уширенные полосы продольных колебаний C-OH при 1226 см^{-1} и C-H-C-H при 1566 см^{-1} . Спектр КР остатка и исходного оксида графита подобны по положению кривых аппроксимации, однако полуширина D-пика увеличилась до 99 см^{-1} , а отношение I_D/I_G – до 1.764. Хотя в этом случае оксид графита разлагается при низкой температуре, увеличение отношения I_D/I_G указывает на образование дефектов, уширение D-пика говорит о не селективном разложении, а выделение оксидов углерода позволяет думать, что при этом образуются дефекты типа углеродных вакансий.

После нагревания остатка при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч содержание кислорода в нем уменьшается до 3.0 %, в ИК спектре практически отсутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям гидроксильных групп, наблюдаются только полосы поглощения при 1566 и 867 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей C-C и C-H соответственно. Положение всех пиков в спектре КР не изменяется, но I_D/I_G возрастает до 2.463, что подтверждает гипотезу об образовании в материале при термическом восстановлении оксида графита дефектов, представляющих собой, учитывая выделение при этом оксидов углерода, углеродные вакансии. Увеличение температуры прокаливания остатка до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ снижает содержание кислорода в нем до 1.0%, в ИК спектре сохраняются полосы поглощения при 1566 и 867 см^{-1} , но отношение I_D/I_G уменьшается до 1.500. Прокаливание остатка при $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ способствует релаксации ароматической структуры.

Интенсивная потеря массы со взрывом при термическом восстановлении оксида графита создает некоторые неудобства в получении графеноподобного продукта, называемого иногда малослойным графеном. Предполагается, что совмещение химического и термического восстановления позволят повысить эффективность деоксигенации и облегчить получение графена из оксида графита.

Оксид графита, восстановленный NaBH_4 , подобно исходному, при нагревании активно теряет массу со взрывом. Прокаливание восстановленного $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оксида графита при 1000°C сопровождается потерей кислорода и азота до 2.07 и 2.53 % соответственно и изменением I_D/I_G до 1.700, что указывает на сохранение имеющихся дефектов. В ИК спектре полученного продукта присутствуют только полоса поглощения при 867 см^{-1} , относящаяся к внеплоскостным колебаниям C-H.

При низком содержании кислорода в спектрах рентгеновской дифракции продуктов термического восстановления оксида графита имеется широкое гало и отсутствуют рефлексы (002) гексагональной решетки графита при $2\theta=26.6^\circ$. Это указывает на отсутствие в получаемых продуктах стопок из более пяти углеродных плоскостей и на отсутствие агрегации при длительном выдерживании при высоких ($\sim 1000^\circ\text{C}$) температурах.

Как и в предыдущих наших работах [6, 7], при осаждении платины к водной суспензии носителя, подвергнутой ультразвуковой обработке, добавляли пиридин и при 80°C в течение 1 ч прикапывали водный раствор расчетного количества $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией платины до 4 г/л. Восстанавливали NaBH_4 . Пиридин создает щелочную среду, что превращает H_2PtCl_6 в пиридиновые гидроксокомплексы платины (IV), которые сольватируются пиридином. Кроме того, пиридин проникает между слоями носителя и стабилизирует частицы Pt(0) на поверхности носителя. Достижимая модификация носителя за счет адсорбции пиридина на его поверхности усиливается с уменьшением количества кислородных функциональных групп, т. е. с увеличением степени его восстановления.

Только в случае платины, осажденной на оксиде графита после потери массы со взрывом и последующего термического восстановления при 1050°C 3 ч наблюдается значительное увеличение D- и G-пиков, что характерно для спектроскопии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS — surface enhanced Raman scattering), и появление 2D-пика при $\sim 2705\text{ см}^{-1}$,

который аппроксимируется четырьмя лоренцевыми кривыми, что свойственно для двухслойного графена [8].

Только при восстановлении NaBH_4 частицы Pt распределены равномерно, и их размеры не превышают 2,0 нм.

Платина, осажденная на оксиде графита [6] или оксиде графита, восстановленном химически или термически, катализирует гидрирование нитробензола. Активность катализаторов возрастает с увеличением глубины восстановления оксида графита и степени дефектности носителя. Наибольшую активность 322 моль H_2 /моль Pt·мин проявляет катализатор, осажденный на оксиде графита, восстановленном термически при 1000 °С, тогда как активность катализатора, осажденного на оксиде графита, восстановленном термически при 1050 °С, составляет 205 моль H_2 /моль Pt·мин. Катализаторы, осажденные на термически восстановленном оксиде графита, показывают высокую стабильность.

В результате фильтрования суспензии катализатора после гидрирования на фильтре остается пленка углеродной «бумаги».

Полученные катализаторы активны также в жидкофазном гидрировании двойной связи, например, в децене-1 или в стироле.

Литература

1. X. Huang, X. Qi, F. Boey, Hua Zhang // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 666.
2. B.F. Machado, P. Serp // Catal. Sci. Technol. 2012. Vol. 2. P. 54.
3. Y. Xin, J.-G. Liu, Y. Zhou, W. Liu, J. Gao, Y. Xie, Y. Yin, Zh. Zou // J. Power Sources. 2011. Vol. 196(3). P. 1012.
4. Y. Si, E.T. Samulski // Chem. Mater. 2008. Vol. 20 (21). P. 6792.
5. S. Pei, H.-M. Cheng // Carbon, 2012. Vol. 50 (9). P. 3210.
6. С.Д. Куц, Н.С. Куюнко, В.Е. Мурадян, Б.П. Тарасов, ЖФХ 87(11)(2013)1824. Russ. J. Phys. Chem. A, 2013. Vol. 87 (11). P. 1798.
7. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. // Кинетика и катализ 50(6)(2009)895. Kinetics and Catalysis 2009. Vol. 50 (6). P. 860.
8. J. Lee, K.S. Novoselov, H.S. Shin // ACS Nano 2010. Vol. 5 (1). P. 608.

**Pt SUPPORTED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE AND ITS
CATALYTIC PERFORMANCE IN LIQUID-PHASE
HYDROGENATION**

S.D. Kushch, N.S. Kuyunko, N.N. Dremova, L.A. Korshunova
IPCP RAS, Chernogolovka, Russian Federation

Pt from $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ is supported on graphene-like material produced by both chemical ($NaBH_4$ or $N_2H_4 \cdot H_2O$) or thermal reduction of graphite oxide. Pt particles with average sizes of 2.0 nm are supported on graphene-like material by $NaBH_4$ alkali solution reduction. Pt supported on a reduced graphite oxide catalyzes of liquid phase hydrogenation of nitrobenzene or decene-1. Catalyst unique activity and high life-time are reached at a using of graphene-like material produced by graphite oxide thermal reduction. This material or catalyst based it can be formed by vacuum filtration to carbon paper.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ, ДОПИРОВАННОЙ ФУЛЛЕРЕНАМИ C₆₀

В.П. Казаченко, И.В. Рязанов

Белорусский национальный технический университет, НИИЛ
лазерных и плазменных технологий, Минск, Беларусь

kvp_@mail.ru

Рассматриваются механические и триботехнические свойства резины на основе бутадиеннитрильного каучука, подвергнутой поствулканизационному допированию фуллеренами C₆₀. Показано, что модифицирование существенно изменяет вязкоупругие свойства резины, а также улучшает ее триботехнические характеристики.

Допирование натурального каучука фуллеренами на уровне сотых и тысячных массовых долей процента приводит к существенному изменению механических свойств получаемых резин. Увеличивается твердость, модуль эластичности при разрывном удлинении, гидрофобность, существенно замедляется процесс старения [1].

Весьма перспективным по технологическим и экономическим причинам является поверхностное модифицирование готовых к эксплуатации резинотехнических изделий, заключающееся в физико-химической обработке поверхностных слоев и/или нанесении покрытий из другого материала [2–5].

В данной работе приведены экспериментальные результаты исследования механических и триботехнических свойств резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, подвергнутой поверхностному модифицированию путем допирования фуллеренами C₆₀.

Образцы изготавливались из листовой маслобензостойкой резины на основе бутадиеннитрильного каучука толщиной 4 мм в виде

дисков диаметром 45 мм. Допирование осуществлялось путем обработки образцов резин в растворе фуллеренов.

Исследование механических свойств резины проводилось методом динамического индентирования с помощью измерителя вязкоупругих свойств «ИПМ-1К». Используемый метод заключается в нанесении локального удара по испытуемому изделию, регистрации аналогового сигнала, пропорционального текущей скорости движения индентора и расчете комплекса основных физико-механических характеристик контролируемого материала по специально разработанным алгоритмам [6].

Изучение триботехнических свойств образцов модифицированных резин проводили двумя способами. На машине торцевого трения по схеме диск-кольцо без смазочного материала. Скорость вращения образца составляла 300 об/мин. Контртело-кольцо из хромированной стали имело внешний диаметр 40 мм, внутренний диаметр – 20 мм. Нагрузка величиной 22 Н прикладывалась к контртелу. Температура стального контртела измерялась термопарой, расположенной на расстоянии <1 мм от поверхности трения. Также триботехнические свойства резин исследовались на микрогрибомере по схеме сфера–плоскость при возвратно-поступательном движении шара диаметром 4,25 мм из стали ШХ15, без смазочного материала. Скорость скольжения составляла 0,09 м/с, нагрузка – 100 г.

Результаты изучения механических свойств показали, что допирование резины S_{60} привело к существенному изменению этих свойств. Динамический модуль упругости уменьшился на 26 %, твердость по Шору – на 8 %, тангенс угла механических потерь – на 48 %, энергия вязкого деформирования – на 28 %. Эластичность по отскоку увеличилась на 61 %, время релаксации – на 9 %, энергия упругого деформирования – на 49 %.

Существенно изменились триботехнические свойства резины. Установившийся коэффициент трения уменьшился в 1,3–1,4 раза, температура в зоне трения снизилась с 80 °С до 55 °С, убыль массы образца за 7200 с испытания уменьшилась в 4,5 раза. Изменился механизм изнашивания. Для не модифицированной резины

изнашивание имело катастрофический характер и шло по механизму интенсивного образования и отрыва скаток. Для модифицированной резины характерно усталостное изнашивание (рис. 1).

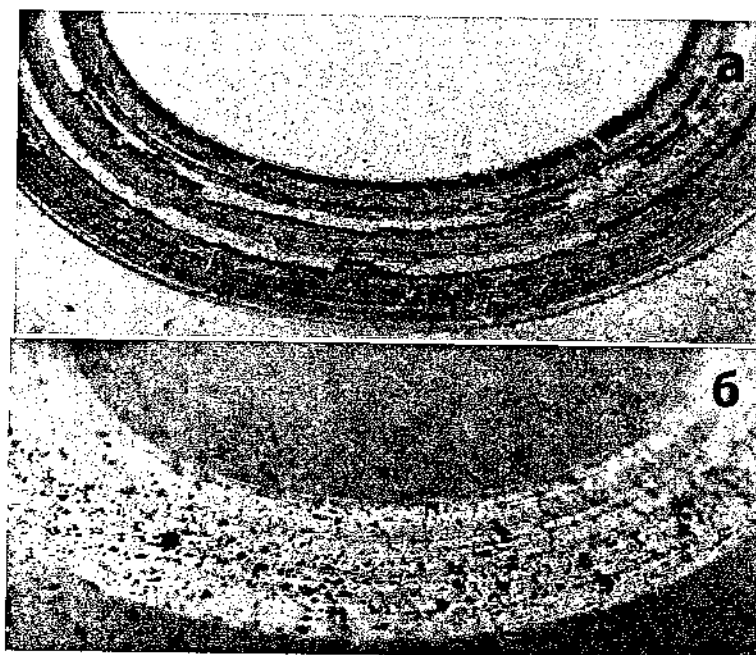


Рис. 1. Оптическое изображение дорожек трения: а – исходная резина, б – модифицированная фуллеренами C_{60}

Механические свойства резины изменялись в процессе триботехнических испытаний под действием температуры в зоне трения и механических напряжений.

Динамический модуль упругости через 10800 с испытаний для исходной резины уменьшилась на 36 %, а для модифицированной увеличился на 15 %, твердость по Шору исходной резины уменьшилась на 11 %, для модифицированной увеличился на 5 %, тангенс угла механических потерь уменьшился на 26 % и увеличился на 46 %, энергия вязкого деформирования увеличилась на 5 % и 70 %,

а энергия упругого деформирования увеличилась на 23 % и уменьшилась на 11 %, эластичность по отскоку увеличилась на 12 % и уменьшилась на 35 %, время релаксации увеличилось на 226 % и на 34 % соответственно.

Триботехнические испытания по второй схеме показали аналогичные результаты (рис. 2). Установившийся коэффициент трения для модифицированных резин уменьшился 1,3–1,4 раза, линейный износ по результатам 6900 циклов истирания был почти в 6 раз меньше (рис. 3).

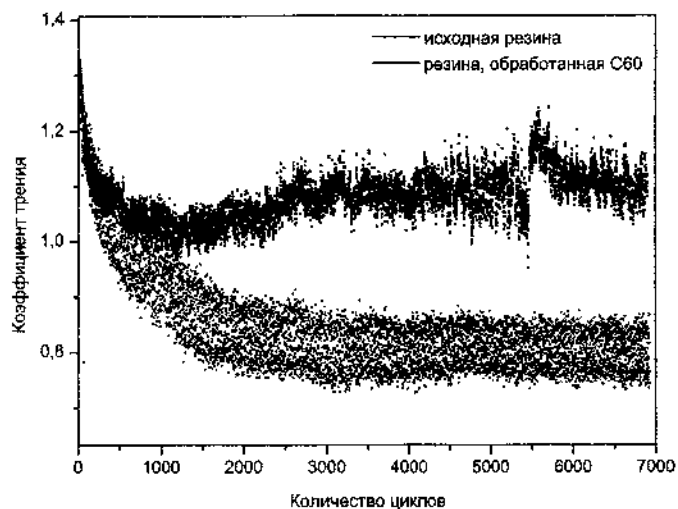


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения исходной и модифицированной резины от количества циклов при трибоиспытаниях по схеме сфера-плоскость

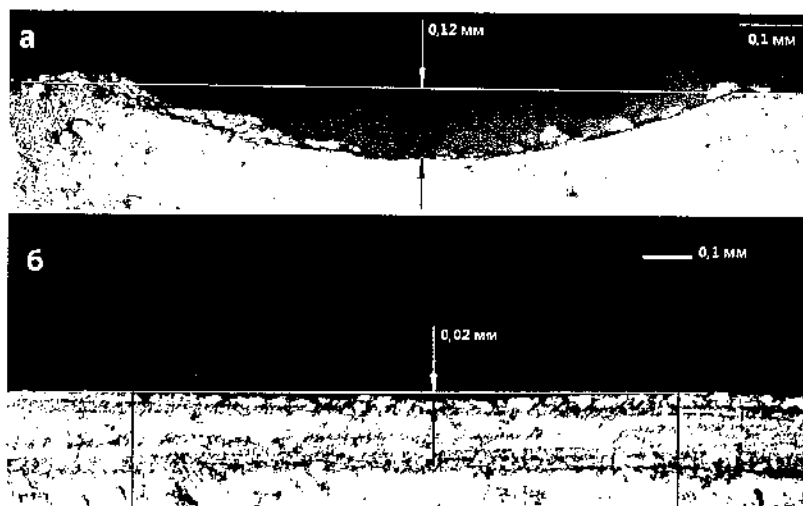


Рис. 3. Оптические изображения поперечного среза дорожек трения после 6900 циклов: *а* – исходная резина, *б* – резина, модифицированная фуллеренами C_{60}

Таким образом, экспериментально показано, что поверхностное модифицирование резины на основе бутадиен-нитрильного каучука фуллеренами C_{60} приводит к значительным изменениям механических и триботехнических свойств, в том числе в процессе изнашивания. Улучшение триботехнических свойств модифицированных резин позволяет, для определенных условий работы, получить сопряжения с минимальным износом и увеличенным сроком эксплуатации.

Литература

1. Jurkowska, B. Properties of fullerene-containing natural rubber / B. Jurkowska, B. Jurkowski, P. Kamrowski, S. S. Pesetskii, V. N. Koval, L. S. Pinchuk, Y. A. Olkhov // *J. of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 100. Pp. 390–398.
2. Roche, N. Mechanical and tribological behavior of HNBR modified by ion implantation, influence of aging / N. Roche, P. Heuillet, C.

Janin, P. Jacquot // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 209. Pp. 58–63.

3. Nazarov V.G. Morphology of the surface layer of polymers modified by gaseous fluorine / V.G. Nazarov, A.P. Kodratov, V.P. Stolyarov, L.A. Evlampieva, V.A. Baranov, M.V. Gagarin // *Polymer Science Series A*. 2006. Vol. 48, No. 11. P. 1164–1170.

4. Abdrashitov E.F. Plasma Modification of Elastomers / E.F. Abdrashitov, A.N. Ponomarev // *High Energy Chemistry*. 2003. Vol. 37. Pp. 279–285.

5. Pei Y.T. Flexible protective diamond-like carbon film on rubber / Y.T. Pei, X.L. Bui, J.Th.M. De Hosson // *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 63. Pp. 649–652.

6. Крень А.П. Получение термомеханических зависимостей для упругопластических полимеров методом динамического микроинденгирования / А.П. Крень, В.А. Рудницкий, А.О. Садовников // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73, № 10. С. 59–63.

MECHANICAL AND TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF RUBBER DOPPED WITH FULLERENES C₆₀

V.P. Kazachenko, I.V. Razanau

Belarusian National Technical University, Laboratory of laser
and plasma technologies, Minsk, Belarus

The paper considers mechanical and tribotechnical properties of acrylonitrile butadiene rubber subjected to postvulcanization dopping with fullerenes C₆₀. It is shown that the modification considerably alters viscoelastic properties of the rubber, improves its tribotechnical properties.

ОБЪЕМНЫЙ РОСТ И МОРФОЛОГИЯ ОТОЖЖЕННОГО НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА ОЛОВА

Д.В. Соловей, С.А. Филатов, Е.В. Батырев, Г.С. Кучинский,
М.Н. Долгих

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь; solovei@hmti.ac.by

Проведены электронно-микроскопические исследования объемного роста нанопористых пленок оксида олова, сформированных методом электрохимического анодирования. Показаны результаты изменения морфологии ячеисто-пористой структуры, возникающие в процессе термического отжига пористых пленок, а также определен атомарный состав и соотношение химических элементов отожженных матриц оксида олова.

Введение. Оксид олова является одним из наиболее распространенных в радиоэлектронной промышленности металлооксидных материалов. Как правило, на основе тонких пленок оксида олова изготавливают прозрачные электроды, сенсоры, катализаторы для последующего применения в опто-, микро- и нанoeлектронике [1–3]. Развитие современных нанотехнологических методов производства позволяет перейти от создания тонких пленок к формированию наноструктурированных слоев, что даст возможность значительно расширить функциональность и диапазон применений получаемых наноматериалов. Данная тенденция коснулась и оксида олова, благодаря чему появилось большое количество наноструктурированных материалов на его основе [4–6]. Хорошо известен электрохимический метод получения нанопористого анодного оксида олова, благодаря которому из тонких металлических пленок олова формируются нанопористые слои с диаметрами пор несколько десятков нанометров [7, 8]. Несмотря на это, сам

наноструктурированный оксид олова еще слабо изучен, а изменение нанопористой структуры материала при переходе от аморфного состояния к кристаллическому требует детального анализа.

В данной работе представлены результаты исследования объемного роста нанопористого оксида олова, полученного методом электрохимического анодирования, а также проанализированы морфологические особенности стенок нанопор при термическом отжиге материала.

Экспериментальная часть. Тонкопленочные слои олова формировались методом термического вакуумного напыления на предварительно очищенные стеклянные подложки размером 26×76 мм. Напыление осуществлялось с помощью установки ВУП-4, обеспечивающей вакуум $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Для повышения адгезии к стеклу применяли вакуумный отжиг при температуре 200 °С в течение 2 ч. Толщина сформированных пленок олова составляла 1,5 мкм.

Нанопористые матрицы оксида олова получали методом одностадийного электрохимического анодирования напыленных металлических слоев. Процесс проводили в водных растворах щавелевой кислоты в потенциостатическом режиме в двухэлектродной электрохимической ячейке при комнатной температуре. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую фольгу, сопоставимую по площади с анодом. Напряжение анодирования составляло 5 В, при этом в электрохимической системе протекал ток порядка 7 мА/см². После анодирования полученные пленки тщательно промывались дистиллированной водой и просушивались в потоке горячего воздуха. Для получения стехиометрических пористых матриц оксида олова применяли термический отжиг в воздушной атмосфере при температуре 400 и 600 °С. Длительность отжига для каждой температуры составляла не менее 1 ч.

Морфологию поверхности пористых матриц, а также поперечное сечение пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (СЭМ) Supra 55 при ускоряющем напряжении 3 кВ. Экспресс-микроанализ состава полученных материалов проводили с

помощью системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) Inca 350, функционирующей на базе описанного выше электронного микроскопа.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *а* показаны СЭМ изображения, полученных после процесса электрохимического анодирования нанопористых матриц оксида олова. Как видно из рисунка, толщина пористой матрицы оксида олова составила порядка 2,3 мкм, что значительно больше исходной толщины металлической пленки. Так, при исходной толщине пленки олова в 1,5 мкм коэффициент объемного роста нанопористой матрицы, сформированной в щавелевокислом электролите, составил 1,53. На рис. 1, *б* показаны СЭМ изображения нанопористых матриц оксида олова, подвергнутых температурному отжигу 600 °С в течение 1 ч.

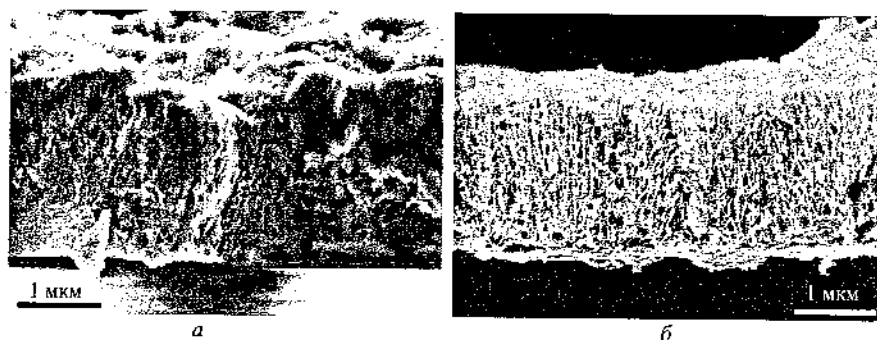


Рис. 1. СЭМ изображения скола нанопористых матриц оксида олова после проведения электрохимического процесса (*а*) и после проведения термического отжига при температуре 600 °С (*б*)

После термического отжига морфология пористой матрицы претерпела ряд изменений. Во-первых, уменьшилась толщина пленки с 2,3 мкм до 1,9 мкм (см. рис. 1, *б*), во-вторых, произошла модификация стенок пор: стенки стали более тонкими и в них образовались дополнительные наноканалы. Морфология ячеисто-пористой структуры на поверхности пористой матрицы также

претерпела ряд изменений (см. рис. 2). Так, термический отжиг привел к дроблению непрерывной стенки на стенку, состоящую из наносфер, соединенных друг с другом. Исходная толщина стенок пор после процесса электрохимического анодирования составляла 15 нм, диаметр наносфер колебался от 10 до 20 нм, что сопоставимо с исходной толщиной стенок нанопор.

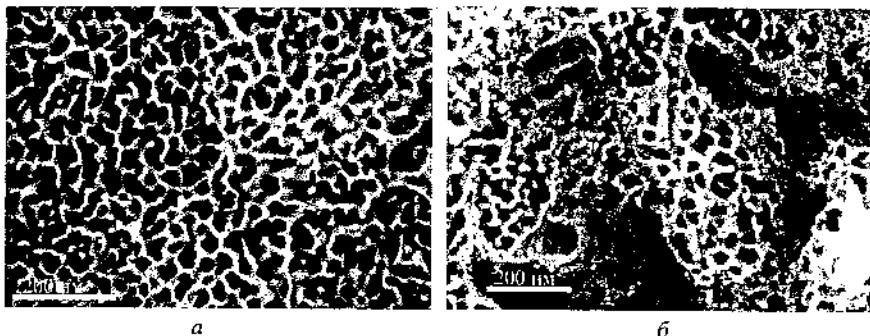


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности нанопористых матриц оксида олова после проведения электрохимического процесса (а) и после проведения термического отжига (б)

Для определения причины изменения морфологии ячеисто-пористой структуры нанопористой матрицы оксида олова был проведен анализ атомарного соотношения кислорода и олова с помощью метода EDX-анализа. Проведение энергодисперсионного рентгеновского анализа на глубине от 0,5 до 1,5 мкм от поверхности пленки показало наличие в спектре только двух пиков, принадлежащих кислороду и олову (см. рис. 3). Соотношение весовых процентов одного и другого вещества изменялось в зависимости от температуры отжига. Так, для не отожженной матрицы атомарное соотношение этих элементов было определено как 3:1, при этом два атома кислорода принадлежат диоксиду олова, а один кислородный атом – воде, встроенной в структуру оксида при проведении электрохимического процесса. Таким образом, после анодирования

нанопористая пленка имеет структуру гидратированного оксида олова. Пленка, отожженная при 400 °С, имеет соотношение O:Sn как 1:1, а пленка, отожженная при температуре 600 °С – 2:1 (см. таблицу). В результате отжига происходит потеря молекул воды, входящих в состав пористой матрицы после электрохимического процесса, что приводит к перестройке и деформации стенок пор от непрерывного строения к наноструктурированному в виде наносфер.

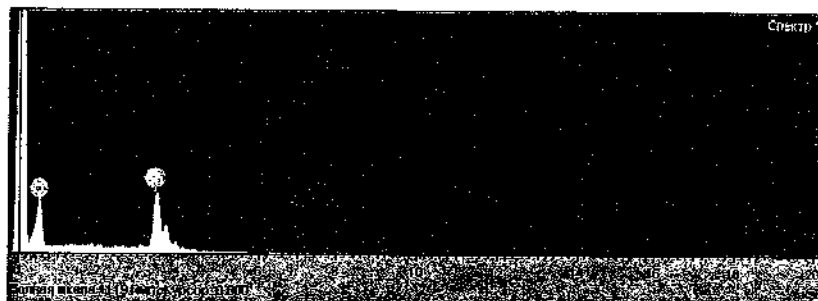


Рис. 3. EDX-спектр нанопористого оксида олова, полученного с помощью процесса электрохимического анодирования

Зависимость атомарного соотношения олова и кислорода в пористой матрице оксида олова от температуры отжига

Температура отжига, °С	Без отжига	400	600
Атомарное соотношение O:Sn	3:1	1:1	2:1

Заключение. В результате процесса электрохимического анодирования металлических пленок олова формируется нанопористая матрица оксида олова, имеющая толщину в 1,53 раза, превышающую толщину исходной металлической пленки. Термический отжиг при температурах 400 °С и выше приводит к снижению толщины пористой пленки с 2,3 до 1,9 мкм. Отжиг также приводит к модификации

ячеисто-пористой структуры, выраженной в образовании наносфер и наноканалов в стенках пор как на поверхности матрицы, так и в ее объеме. Модификация происходит вследствие потери молекул воды, встроенных в структуру оксида в процессе электрохимического анодирования. Полученные результаты могут быть применены при создании новых устройств микро- и наноэлектроники, работающих на основе наноструктурированных материалов, а также для понимания фундаментальных аспектов процесса формирования пористых матриц оксида олова.

Литература

1. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // *Progress in Surface Science*. 2005. Vol. 79. Pp. 47–154.
2. Wagner J.F., Keszler D.A., Presley R.E. *Transparent Electronics*. New York: Springer, 2008. 212 p.
3. Zhang Y.-Z., Pang H., Sun Y., Lai W.-Y., Wei A., Huang W. Porous Tin Oxide Nanoplatelets as Excellent-Efficiency Photoelectrodes and Gas Sensors // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2013. Vol. 8. Pp. 3371–3378.
4. Ivanov V.V., Sidorak I.A., Shubin A.A., Denisova L.T. Synthesis of SnO₂ powders by decomposition of the thermally unstable compounds // *J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2010. Vol. 2. Pp. 189–213.
5. Lee E.J.H., Ribeiro C., Longo E., Leite E.R. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions // *Chemical Physics*. 2006. Vol. 328. Pp. 229–235.
6. Dai Z.R., Gole J.L., Stout J.D. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106(6). Pp. 1274–1279.
7. Zaraska L., Czopik N., Bobruk M., Sulka G.D., Mech J., Jaskula M. Synthesis of nanoporous tin oxide layers by electrochemical anodization // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 104. Pp. 549–557.
8. Solovei D.V., Batirev E.V., Filatov S.A., Kuczynski G.S. Thermal transformation and Raman structural investigation of the nanoporous tin

oxide // Proc. of the 11th Intern. Conf. of Young Scientists on Energy Issues. Kaunas, Lithuania, 2014. Pp. VII-314–VII-321.

**VOLUME GROWTH AND MORPHOLOGY OF THE ANNEALED
NANOPOROUS ANODIC TIN OXIDE**

D.V. Solovei, S.A. Filatov, E.V. Batirev, G.S. Kuczynski, M.N. Dolgikh
A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the
NAS of Belarus, Minsk, Belarus

The electron microscopic investigations of volume growth of the nanoporous tin oxide films created by electrochemical anodization method have been performed. The morphology change results of the cellular-porous structure arising during thermal annealing of porous films are shown. The atomic composition and the ratio of chemical elements of the annealed tin oxide matrix are determined as well.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК
НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

С.М. Данилова-Третьяк, Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева
Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, П. Бровки, 15
tanaeva@itmo.by

Обширный литературный материал свидетельствует о том, что многие характеристики как эластомеров, так и жестких полимеров могут быть существенно, иногда в разы, улучшены путем их модифицирования малыми добавками наночастиц – фуллеренов, нанотрубок, нановолокон, неорганических наночастиц и т. д. [1–3].

Установлено, что наночастицы, участвуя в формировании надмолекулярной полимерной структуры, через нее положительно влияют на свойства образующегося материала. Наночастицы в качестве модификаторов полимерных материалов могут использоваться либо в исходном виде, либо после их функционализации, т. е. прививки на их поверхность различных функциональных групп. Малые добавки фуллерена существенно изменяют эксплуатационные характеристики полимерных материалов, как правило, значительно повышая прочностные свойства, тепло- и термостойкость, электропроводность и т. д. Так, например, введение от 0,01 до 3,6 % фуллерена увеличивает прочностные и адгезионные характеристики тонких пленок фенольной смолы в 2–4 раза по сравнению с контрольными образцами, а прочность углепластика при межслоевом сдвиге – примерно в 1,5 раза.

В любом композите существуют три главные составляющие: матрица, армирующий наполнитель и межфазная область со свойствами, отличными от основной матрицы из-за ее близости к поверхности наполнителя. В противоположность обычным композитам, где размеры наполнителя имеют микронный порядок, в полимерных нанокompозитах с наполнителем нанометрового размера его содержание может быть намного меньше (менее 1%), причем

свойства оказываются часто даже лучше, чем у обычных полимерных композитов с высоким содержанием наполнителя. С уменьшением размера частиц возрастают удельная поверхность наполнителя, протяженность границы раздела фаз, доля граничного слоя. Последняя при размере частиц 0,5–5 мкм увеличивается до 50 %, и возрастает влияние граничного слоя на свойства композиционного материала. При размере частиц дисперсной фазы 10–100 нм композиционный материал можно назвать нанокompозитом.

Углеродные наноматериалы имеют преимущества перед другими наполнителями из-за малого удельного веса, высокого аспектного отношения, низкого порога перколяции, высоких прочностных характеристик, электропроводности и теплопроводности. Кроме того, даже малые концентрации углеродного наполнителя оказывают существенное влияние на свойства композита в целом.

Поскольку углеродные нанотрубки (УНТ) обнаруживают электронную проводимость, то теплопроводность полимерного композита будет определяться не только фононной, но и электронной составляющими. Однако количество свободных электронов в УНТ мало по сравнению с металлами: число Лоренца для них на два порядка больше, поэтому основной механизм переноса тепла в полимерном композите – фононный. Поскольку в полимерах данный процесс тоже имеет фононную природу, в целом перенос тепла в полимерных композитах осуществляется фононами. В фононном теплопереносе в материалах доминируют эффекты рассеяния на межфазных границах и дефектах. Чем больше длина свободного пробега фонона, тем выше теплопроводность материала. При высоких температурах длина свободного пробега ограничена межфононным взаимодействием и обратно пропорциональна температуре. С понижением температуры фонон-фононное взаимодействие уменьшается и теплопроводность при низких температурах будет определяться рассеянием фононов на межфазных границах и границах кристаллов.

Углеродные нанотрубки являются «сверхпроводниками» тепла, коэффициент теплопроводности λ для них составляет около 3000 Вт/(м·К) [4], тогда как для чистых полимеров $\lambda \sim 0,2$ Вт/(м·К). Однако будучи интегрированными в полимер, УНТ теряют способность к такому интенсивному теплопереносу, по-видимому,

из-за огромной площади поверхности, которая проявляет себя как поверхность раздела фаз в полимерных нанокompозитах, что является лимитирующим фактором в повышении теплопроводности композита. В связи с этим наибольшее увеличение теплопроводности композитного материала (в 2–3 раза) достигается при небольших концентрациях наполнителя (до 1 %).

Говоря о проблемах создания высокотеплопроводных нанокompозитов, следует отметить важность качества диспергирования наполнителя в полимерной матрице, поскольку особые свойства УНТ полнее всего проявляются, когда они находятся в изолированном состоянии. Кроме того особое значение имеет степень очистки наполнителя от побочных продуктов синтеза наноматериалов.

В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси исследованы композиты на основе эпоксидной смолы: однонаправленно армированные углепластики, композиты, хаотически армированные дискретными углеродными волокнами, нанокompозиты с УНТ, нанокompозиты с аэросилом и активированным углем в качестве наполнителя [5, 6].

На рис. 1 представлены результаты измерения коэффициента теплопроводности нанокompозитов при температурах от -150 до 150 °С. В этом случае концентрация наполнителя одинакова (0.1 %). Очевидно, добавление УНТ (как одностенных, так и многостенных) вызывает наибольшее увеличение теплопроводности по сравнению с чистой эпоксидной матрицей (примерно в 1.5 раза). Такое поведение может быть объяснено фононным механизмом теплопроводности. Высокое аспектное отношение УНТ позволяет фононам распространяться на большое расстояние без каких-либо переходов от частицы к частице.

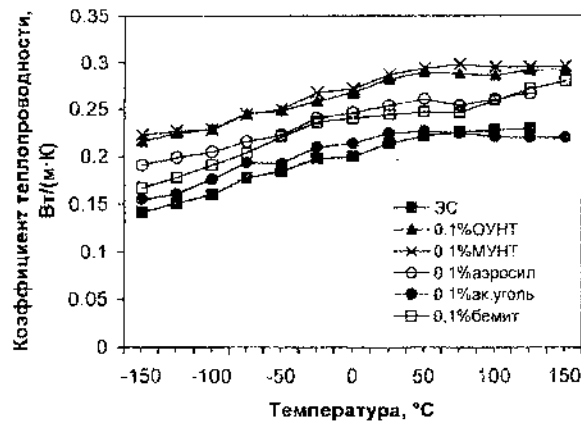


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры различных нанокompозитов при одинаковой концентрации нанонаполнителя (0.1 %)

На рис. 2 представлены концентрационная зависимость коэффициента теплопроводности композита «эпоксидная смола + многостенные УНТ» при температуре 25 °C.

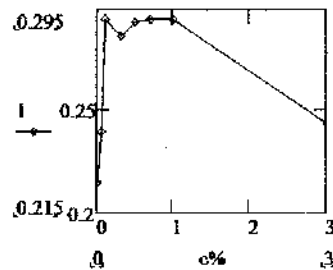


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности композита «эпоксидная смола + многостенные УНТ» при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

С увеличением концентрации до 3 мас. % происходит резкое падение теплопроводности нанокompозита. Поскольку УНТ имеют

кристаллическую структуру решетки, из-за большей длины свободного пробега фононов они обнаруживают значительно большую теплопроводность, чем аморфная эпоксидная матрица. Реальные УНТ характеризуются большой межфазной поверхностью и достаточно дефектной структурой кристаллической решетки, что повышает вероятность такого события, как рассеяние, и тем самым ухудшает теплопроводность материала. Другой причиной уменьшения теплопроводности нанокompозита является рассеяние фононов при переносе от одной нанотрубки к другой, что может наблюдаться в случае агломерации нанотрубок при диспергировании.

На рис. 3 представлены результаты исследований теплопроводности нанокompозита, содержащего многостенные УНТ, с разной концентрацией наполнителя. Увеличение концентрации наполнителя ведет к снижению теплопроводности композита, что объясняется с точки зрения теории фононной проводимости.

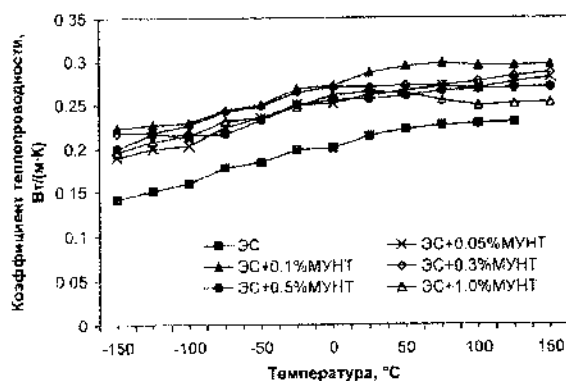


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности нанокompозита «эпоксидная смола + многостенные УНТ» при различной концентрации наполнителя

Введение УНТ в эпоксидную матрицу приводит к значительному изменению температурного интервала стеклования нанокompозита, причем температуры перехода в высокоэластичное и стеклообразное состояние существенно зависят от концентрации наполнителя (рис. 4).

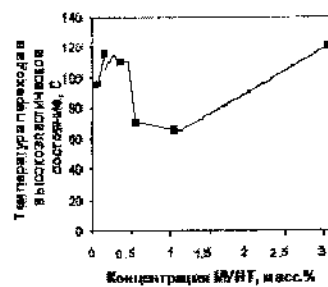


Рис. 4. Зависимость температуры перехода полимерного нанокompозита в высокоэластичное состояние от концентрации наполнителя

Причинами такого эффекта могут служить недоотверждение из-за взаимодействия гидроксильных групп на поверхности нанотрубок с эпоксидной смолой, подвижность нанотрубок, сравнимая с сегментальной подвижностью полимера, разрыхление межфазных слоев и, как следствие, уменьшение плотности сшивки, большая площадь межфазной поверхности.

Анализ результатов исследований, опубликованных в печати, а также собственных экспериментов позволяет определить основные пути достижения высокой теплопроводности полимерных композитов. К таковым относятся использование высокотеплопроводных наполнителей и ориентация наполнителей в полимерной матрице, гибридное наполнение разноразмерными наполнителями (микро- и нано-), что дает более плотную упаковку композита, достижение оптимальной концентрации микро- и нанонаполнителей, функционализация наполнителей (измельчение, оксидирование, прививка полимеров на поверхность наночастиц), термообработка углеродного наполнителя при высоких температурах в инертной атмосфере, хранение наночастиц в инертной или защитной атмосфере до момента введения в полимерную матрицу, равномерное диспергирование наполнителя в полимерной матрице.

Литература

1. Hone J., Llaguno M. C., Nemes N.M., et al. // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 77, No. 5. Pp. 666–668.
2. Fischer J.E., Zhou W., Vavro J., et al. // J. Appl. Physics. 2003. Vol. 93, No. 4. Pp. 2157–63.

3. Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., et al. // *Appl. Phys. Letters*. 2002. Vol. 80. Pp.2767–2769.
4. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L. // *Physical Review Letters*. 2001. Vol. 87, No. 21.
5. Евсеєва Л.Е., Танаєва С.А. // *Механика композитных материалов*, 2008. Т. 44, № 1. С.117–126.
6. Драгун В.Л., Евсеєва Л.Е., Танаєва С.А. // *Весті АН Беларусі. Сер фіз.-техн. Навук*. 2010. № 2. С. 78–85.

INFLUENCE OF LOW ADDITIVES OF NANOSIZED FILLERS ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES

S.M. Danilova-Tretyak, L.E. Evseeva, S.A. Tanaeva

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute
of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

This paper focuses on the thermal conductivity of epoxy composites containing very promising carbon nanomaterials. Two kinds of carbon nanomaterials – multi-wall (MWNT) and single-wall (SWNT) carbon nanotubes were considered. The influence of different loading (from 0.05 wt.% to 3.0 wt.%) on the thermal conductivity of MWNT/epoxy composites was studied. Thermal conductivity of epoxy composites was investigated in the temperature range from –150 to 150 °C. It was found that loading of 0.1–1.0 wt.% MWNT enhanced the thermal conductivity about 40 %. Further increase in nanotube loading result in decrease in the thermal conductivity. Maximum thermal conductivity enhancement of epoxy composites at 0.1 wt.% loading was showed for carbon nanotubes/epoxy composites in the whole temperature range.

**СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
НАНОАЛМАЗАМИ**

**В.И. Дубкова¹, А.П. Корженевский², Л.В. Овсенко¹,
В.Г. Комаревич¹, П.Н. Логвинович³**

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

²НП ЗАО «СИНТА», г. Минск, Беларусь

³Белорусский государственный аграрный технический
университет, г. Минск, Беларусь

Показано, что введение 0,5–2,5 мас.% наноалмазов в сверхвысокомолекулярный полиэтилен приводит к повышению твёрдости, динамическому модулю упругости и электрической проводимости прессованных композиционных материалов.

Перспективным направлением, позволяющим создавать полимерные нанокompозиты, обладающие комплексом улучшенных технических и эксплуатационных характеристик, является модифицирование полимерной матрицы наноуглеродными материалами. В последние годы все большее применение в качестве модификаторов полимеров находят наноалмазы, получаемые с использованием высокоэнергетических методов синтеза [1].

Целью работы является исследование влияния наноалмазов на термические, электрические и физико-механические свойства композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Для исследований использовали реакторный порошок СВМПЭ производства РФ с молекулярной массой >4,0 млн. и шихту алмазосодержащую (продукт ША), полученную детонационным методом, с массовой долей алмазного углерода 30–75 %. Образцы

композиционных материалов получали по порошковой технологии: предварительно смешанные полимер и ША вручную в ступке (вариант 1) и в механоактиваторе (вариант 2), подвергали таблетированию по методу термокомпрессионного прессования. Содержание ША в композиции составляло 0,5–2,5 мас.%. Для корректной оценки вклада модифицирующей добавки в тех же условиях подготовки с использованием механических воздействий и монолитизации изготавливали блочный образец СВМПЭ ненаполненного.

Ранее нами было показано, что шихта алмазосодержащая, полученная по методу детонационного синтеза, является структурно-активным наполнителем СВМПЭ, изменяющим кристаллическую и надмолекулярную структуру полимера при кристаллизации его из расплава в условиях одноосной пластической деформации [2]. Эффективное воздействие шихты алмазосодержащей на процессы структурообразования СВМПЭ при переработке смесевых порошковых композиций должно находить своё отражение и в свойствах получаемых композиционных материалов, что подтверждается приводимыми ниже результатами термических и электрофизических исследований.

Термомеханические кривые композитов СВМПЭ с ША, полученные при нагревании в условиях одноосного сжатия в направлении, совпадающем с направлением приложения усилий при прессовании порошкообразных смесей приведены на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении в полимер исследуемого наномодификатора деформационно-прочностные свойства резко ухудшаются. Имеет место значительное понижение температур фазовых переходов и увеличение деформации всех составах (табл. 1). При этом наблюдается две области α -релаксации, обусловленные сегментальной подвижностью цепей в неупорядоченной (аморфной) составляющей полимера. Первая из них связана с проявлением сегментальной подвижности в адсорбционном (граничном слое) полимера на поверхностях раздела фаз наноалмазы – СВМПЭ. Понижается также и теплостойкость материала (в большей степени для композитов, приготовленных по варианту 2).

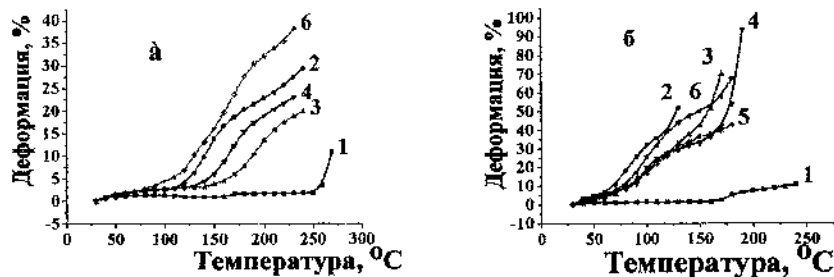


Рис. 1. Термомеханические кривые композитов на основе СВМПЭ ненаполненного (1) и содержащего 0,5 мас.% (2); 1,0 (3); 1,5 (4); 2,0 (5) и 2,5 мас.% ША (6); а – смешевые порошковые составы приготовлены по варианту 1; б – по варианту 2

Таблица 1

Деформационная устойчивость при нагревании прессованных композитов на основе СВМПЭ и наноалмазов

Температура, при которой достигается 10 % относительной деформации композитов с содержанием ША, мас.%					
Смешение компонентов по варианту 1					
–	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
268 °С	140 °С	188 °С	163 °С	142 °С	130 °С
Смешение компонентов по варианту 2					
232 °С	68 °С	82 °С	86 °С	83 °С	90 °С

Наблюдаемое согласуется с известными данными, согласно которым прочностные и деформационные характеристики в значительной степени определяются надмолекулярной структурой полимера. Как показано в [2], введение ША в СВМПЭ приводит к образованию сложной кристаллической структура полимера и сосуществованию различных по типам и размерам надмолекулярных образований. Наряду с формированием сферолитов образуются анизодиаметрические хорошо очерченные структуры, разнообразные

по форме и величине (вплоть до массивных пирамидальных). А как известно, более сложные надмолекулярные образования оказываются и более чувствительными к механическим воздействиям и с увеличением размеров сферолитов прочность и деформируемость полимеров, как правило, уменьшаются. В то же время такие композиции могут обладать улучшенными эксплуатационными характеристиками, например, повышенной износостойкостью, как отмечается в работе [3].

Повышение подвижности макромолекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена в композициях с ША подтверждается данными электрофизических исследований прессованных композиционных материалов: с увеличением содержания наноалмазов в полимере повышается диэлектрическая проницаемость, зависимость тангенса угла диэлектрических потерь носит экстремальный характер, наибольшие значения наблюдаются при введении 1,5 мас.% ША в СВМПЭ (табл. 2, 3).

Таблица 2

Диэлектрическая проницаемость и удельное объемное электрическое сопротивление композитов СВМПЭ с ША, полученных по варианту 2

Содержание ША мас. %	Диэлектрическая проницаемость, ϵ			Удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v, \text{ Ом} \cdot \text{ м} \cdot 10^6$		
	100 Гц	1 кГц	10 кГц	100 Гц	1 кГц	10 кГц
–	15,75	14,93	12,82	0,693	0,299	0,0206
0,5	20,91	20,31	19,70	0,0767	0,00558	0,00053
1	23,1	22,41	21,71	0,0515	0,00451	0,00045
1,5	27,5	21,43	19,28	0,26	0,022	0,0012
2	34,71	31,85	28,57	0,106	0,00958	0,00138
2,5	30,37	28,3	25,98	0,117	0,0095	0,00144

Таблица 3

Тангенс угла диэлектрических потерь и время диэлектрической релаксации композитов СВМПЭ с ША, полученных по варианту 2

Содержание ША мас. %	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^{-3}$			Время диэлектрической релаксации $\tau_p, \text{c} \cdot 10^{-6}$		
	100 Гц	1 кГц	10 кГц	100 Гц	1 кГц	10 кГц
–	25,3	95,5	57,7	37,25	15,24	0,90
0,5	38,5	25,7	25,3	58,8	4,15	0,38
1	31,2	25,3	24,6	48,0	4,08	0,393
1,5	170	110	54,3	265,0	17,58	0,858
2	85,5	70,3	92	134,0	11,1	1,45
2,5	78,5	58,7	82	123,5	9,33	1,3

Удельное объёмное электрическое сопротивление композита уже при небольшой концентрации ША (0,5 мас. %) падает на порядок (табл. 2), после чего наблюдается постепенное его повышение с экстремумом при содержании добавки 1,5 мас.%. Такая же экстремальная зависимость в полимере проявляется и для времён диэлектрической релаксации (табл. 3). Значительное повышение данного показателя (в 17,4 раз при введении 1,5 мас. % ША) свидетельствует об образовании жестко связанной структуры вследствие упорядочения полимера и физико-химического взаимодействия ША с СВМПЭ, проявляющегося во включении активного наномодификатора в процесс кристаллизации полимера из расплава, что удовлетворительно согласуется с приведенными в работе [2] данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии композиций СВМПЭ с ША. О структурной реорганизации СВМПЭ под влиянием наноалмазов и об образовании более связанной структуры полимера в их присутствии свидетельствует также наблюдаемое повышение на 10,6–19,8 % скорости распространения ультразвуковых колебаний в

отпрессованных композитах, соответственно повышается и динамический модуль упругости.

Таблица 4

Динамический модуль упругости прессованных композитов на основе СВМПЭ и наноалмазов

Содержание ША в композиции, мас.%	Модуль упругости, Е, МПа, композитов из смесевых составов, приготовленных по вариантам	
	1	2
–	3628	4722
0,5%	5232	4878
1,0%	5099	5320
1,5%	5146	5260
2,0%	4692	5035
2,5%	5154	5822

Таблица 5

Технические характеристики прессованных композитов на основе СВМПЭ и наноалмазов

Содержание ША, мас.%	Плотность*, кг / см ³	Твёрдость*, МПа	Теплостойкость*, °С
СВМПЭ без ША для варианта смешения 1	1,12	145	250
СВМПЭ без ША для варианта смешения 2	1,13	183	200
0,5	1136 / 1133	201,5 / 145	160 / 90
1,0	1140 / 1135	215,5 / 153	210 / 105
1,5	1144 / 1141	177,5 / 161	185 / 115
2,0	1149 / 1145	177,5 / 162	172 / 107
2,5	1151 / 1145	162 / 162	160 / 115

*В числителе – показатели свойств для варианта 1 смешения компонентов, в знаменателе – для варианта 2.

В табл. 5 приведены технические характеристики прессованных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанодIAMAZOV. Видно, что при введении ША в СВМПЭ в количестве 0,5–2,5 мас.% твердость получаемых материалов, изготовленных по варианту 1, повышается на 11,7–48,6 %, динамический модуль упругости на 29,3–44,2 % (вариант 1) и 6,6–23,2 % (вариант 2).

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что несмотря на то, что введение нанодIAMAZOV в сверхвысокомолекулярный полиэтилен приводит к понижению деформационно-прочностных свойств при термических воздействиях, такие эксплуатационные показатели, как твердость и модуль упругости возрастают при сохранении достаточно высокой теплоустойчивости получаемых композиционных материалов. Наблюдается также повышение электрической проводимости материалов, проявляемое в более значительной степени в диапазоне частот 1–10 кГц.

Литература

1. Витязь П.А. Перспективные нанодIAMAZOVые материалы на основе ультрадисперсных алмазов / П.А. Витязь // Сб. Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения. – Новополоцк, 2001. – С. 4–8.

2. Дубкова В.И. Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с шихтой алмазосодержащей / В.И. Дубкова, Л.В. Судник, Л.В. Кульбицкая, Л.В. Маркова, В.Г. Комаревич // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 95–106.

3. Охлопкова А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. Гомель: ИММС БССР, 1999. – 164 с.

**PROPERTIES OF THE SUPERHIGH-MOLECULAR
POLYETHYLENE MODIFIED BY NANODIAMOND**

**V.I. Dubkova¹, A.P. Korzhenevskiy², L.V. Ovseenko¹,
V.G. Komarevich¹, P.N. Logvinovich³**

¹Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS Belarus,
Minsk, Belarus

²NP ZAO Sinta, Minsk, Belarus

³Belarusian State Agrarian Ntechnical University, Minsk, Belarus

It is shown, that introduction of the nanodiamond into superhigh-molecular polyethylene in quantity of the 0.5–2.5 weight % results in increasing of the hardness, the dynamic module of elasticity and electrical conductivity of the pressed composite materials.

**ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА
НА СКОРОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ
МИТОХОНДРИЙ**

А.С. Соломатин¹, Р.Ю. Яковлев¹, Н.И. Федотчева², Н.Б. Леонидов¹

¹Рязанский государственный медицинский университет
им. академика И.П. Павлова, Рязань, Россия
solo-msu@yandex.ru

²Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
Пуцдино, Россия

Изучено влияние детонационных наноалмазов с различной поверхностью на скорость окислительного фосфорилирования митохондрий *in vitro*. Установлено, что изменение химического характера поверхности наноалмаза влияет на скорость этого процесса.

К настоящему времени одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений нанотехнологии и медицины является создание систем доставки биологически активных, в том числе лекарственных, веществ (ЛВ) [1]. Исследования последних лет показывают, что одним из наиболее много обещающих наноносителей из большого количества нанообъектов является представитель группы углеродных наноструктур – детонационный наноалмаз (НА) [2].

Привлекательность НА обусловлена уникальной совокупностью таких его характеристик, как сферический размер частиц с размером около 5 нм, высокая удельная поверхность (до 400 м²/г), покрытая слоем различных функциональных групп, а также биосовместимость, нетоксичность и способность проникать через биологические мембраны, включая гематоэнцефалический барьер [3].

Для иммобилизации ЛВ, как правило, требуется предварительное химическое модифицирование поверхности НА. Спектр реакций модифицирования НА очень широк, однако изменение химического характера его поверхности может приводить к изменению биологических свойств его частиц [4].

Использование НА в биомедицинских приложениях требует тщательного изучения его взаимодействия с живым организмом на различных уровнях.

Одной из наиболее важных систем живого организма является энергетическая. Центральным звеном энергетической системы являются митохондрии. Дисфункция митохондрий способна приводить к таким тяжелейшим заболеваниям, как болезнь Паркинсона, синдром хронической усталости и многим другим заболеваниям, нередко приводящим к смерти организма [5]. Поэтому изучение влияния НА на основные функции митохондрий является крайне актуальной задачей.

Известно, что наиболее важной функцией митохондрии в клетке является выработка энергии путем окислительного фосфорилирования [5]. Однако к настоящему времени данные по изучению влияния НА на функционирование митохондрий в научной литературе отсутствуют.

Целью нашего исследования стало изучение *in vitro* влияния химического характера поверхности НА на скорость окислительного фосфорилирования изолированных митохондрий.

Модифицирование поверхности НА. Для устранения возможного влияния примесей (особенно металлических), входящих в состав коммерческого наноалмаза (марка "ДНА-ТАН", СКТБ "Технолог", СПб), подвергли дополнительной очистке с применением растворов щелочи и соляной кислоты. По данным анализа масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой содержание основных металлических примесей, железа и хрома, снизилось в 140 и 20 раз и составило 11 и 474 ppm соответственно.

На основе очищенного НА были получены следующие модифицированные НА: гидрированный (НА-H), хлорированный (НА-Cl), карбоксилированный (НА-COOH) и гидроксिलированный (НА-OH).

Изменение химического характера поверхности контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии, РФЭС и элементного анализа.

Биологический эксперимент. В биологическом эксперименте использовали суспензии модифицированных НА с концентрацией 50 мкг/мкл, полученные с применением ультразвукового УЗ-диспергатора.

Влияние очищенного исходного и модифицированных НА изучалось на свежесыводенных митохондриях печени крыс (половозрелые самцы породы "Wistar"). Измерения проводили с помощью компьютеризированной установки "Record 4" (Пушино, Рос-

сия) с измерительной ячейкой, снабженной тетрафенилфосфоний-селективным электродом.

В измерительную ячейку последовательно вводили 1 мл среды инкубации, 1 мкМ индикатора (тетрафенилфосфоний – ТФФ), 6 мМ субстрата окисления (4 мМ пирувата + 2 мМ малата. Затем в измерительную ячейку вносили по 50 мкМ аденозиндифосфата (АДФ).

Скорость окислительного фосфорилирования измерялась следующим образом. При добавлении АДФ происходило кратковременное снижение мембранного потенциала, что обусловлено активацией АТФ-синтазы, превращающей АДФ в АТФ (аденозинтрифосфат). Как только АДФ в ячейке заканчивался, митохондрии вновь аккумулировали мембранный потенциал и его значение выходило на прежний уровень. Однако измерять непосредственно мембранный потенциал крайне трудно, поэтому о его изменении судили по концентрации в ячейке специального индикатора (ТФФ).

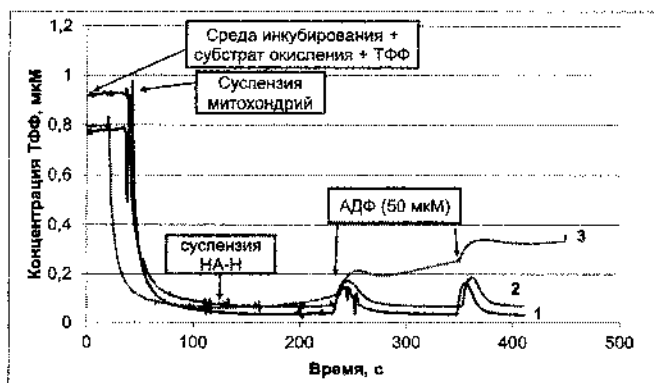
Известно, что связь мембранного потенциала митохондрий ($\Delta\phi$) с концентрацией свободной (регистрируемой) формы индикатора (C_{out}) и концентрацией индикатора внутри митохондрий (C_{in}) описывается уравнением Нернста [6]

$$\Delta\phi = (RT/zF) \times \ln(C_{in}/C_{out}),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура; z – заряд иона (для ТФФ равный 1); F – постоянная Фарадея.

До введения АДФ в измерительную ячейку вносили суспензии НА в количестве 20 или 40 мкл, содержавшие 1 и 2 мг НА, соответственно. В контрольных измерениях НА не добавляли. При каждом измерении последовательно вводили по две добавки АДФ.

В результате эксперимента были построены графики зависимости концентрации свободного ТФФ от времени, где скорость окислительного фосфорилирования пропорциональна ширине пиков, так как добавки АДФ каждый раз были одинаковыми (рисунок).



Влияние гидрированного НА (НА-Н) на скорость окислительного фосфорилирования изолированных митохондрий: 1 – контроль; 2 – с добавлением 20 мкл НА-Н (1 мг); 3 – с добавлением 40 мкл НА-Н (2 мг)

Выявлено, что при инкубировании митохондрий в среде с НА-СООН и НА-ОН, а также исходным НА, добавленными в количестве 2 мг, скорость окислительного фосфорилирования митохондрий остается на уровне контроля. В то же время добавление к митохондриям НА-Н и НА-СI в количестве 1 мг привело к снижению скорости окислительного фосфорилирования на 20 и 50 % соответственно. Добавление НА-Н и НА-СI в количестве 2 мг приводит к необратимому снижению мембранного потенциала митохондрий, что неизбежно вызывает их дисфункции.

Выводы. Обнаружена зависимость влияния *in vitro* химического характера поверхности НА на скорость окислительного фосфорилирования изолированных митохондрий. Выявленные закономерности открывают возможность выбора наиболее оптимальной стратегии модифицирования НА с целью его использования в качестве платформы в системах доставки биологически активных, в том числе лекарственных, веществ.

Литература

1. Наноллекарства. Концепции доставки лекарств в нанонауке / Под ред. Алф Лампрехта. М.: Научный мир, 2010. – 232 с.

2. Shugalei I.V., Voznyakovskii A.P., Garabadzhiu A.V., Tselinskii I.V., Sudarikov A.M., Ilyushin M.A. Biological Activity of Detonation Nanodiamond and Prospects in Its Medical and Biological Applications // *Russ. Khim. Zh. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. 2013. Vol. 83, No. 5. Pp. 851–883.

3. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2012. Т. 56, № 3–4. С. 114–125.

4. Wehling J., Dringen R., Zare R.N., Maas M., Rezwan K. Bactericidal activity of partially oxidized nanodiamonds // *ACS NANO*. 2014. Vol. 8, No. 6. Pp. 6475–6483.

5. Мазунин И.О., Володько Н.В., Стариковская Е.Б., Сукерник Р.И. Митохондриальный геном и митохондриальные заболевания человека // *Молекулярная биология*. 2010. Т. 44, № 5. С. 755–772.

6. Kamo N., Muratsugu M., Hongoh R. and Kobatake Y. Membrane potential of mitochondria measured with an electrode sensitive to tetraphenyl phosphonium and relationship between proton electrochemical potential and phosphorylation potential in steady state // *J. Membrane Biol.* 1979. Vol. 49. Pp. 105–121.

DETONATION NANODIAMONDS EFFECT ON RATE OXIDATIVE PHOSPHORYLATION IN ISOLATED MITOCHONDRIA

A.S. Solomatin¹, R.Yu. Yakovlev¹, N.I. Fedotcheva², N.B. Leonidov¹

¹Pavlov Ryazan State Medical University, Ryazan, Russia

²Institute of Theoretical and Experimental Biophysics RAS,
Puschino, Russia

The effect of detonation nanodiamonds with different surface on the rate of mitochondrial oxidative phosphorylation in vitro was studied. It was found that the change in the chemical nature of nanodiamond surface affects the rate of this process.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ
НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ**

**А.В. Рухов, А.А. Аладинский, Е.Н. Туголуков,
Т.П. Дьячкова**

Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов, Россия, nanotam@yandex.ru

Представлены основные результаты экспериментального исследования кинетики процессов синтеза углеродных нановолокон методом газофазного химического осаждения при термическом разложении газовой смеси пропана и бутана (72 об.% – 28 об.%, соответственно) на катализаторе NiO-MgO (92 масс.% – 8 масс.%, соответственно). Показана зависимость строения нановолокон от макрокинетических условий синтеза.

Углеродные нановолокна (УНВ) ввиду большого морфологического разнообразия и уникальности свойств находят широкое практическое применения в различных областях промышленности и народного хозяйства [1]. Непрерывно увеличивается номенклатура материалов и изделий, получаемых с использованием УНВ: радиопоглощающие и гальванические покрытия, строительные, и отделочные материалы, присадки к автомобильным топливам и маслам, модифицированные полимеры и т.д. Соответственно создание и развитие промышленных технологических подходов синтеза УНВ являются актуальной задачей.

Наиболее перспективным методом синтеза УНВ в промышленных объемах является газофазное химическое осаждение углерода на поверхности металлоксидного катализатора [2]. Данный метод позволяет получать углеродные нановолокна с разнообразной

морфологией, заданными показателями качества при минимальной себестоимости.

В рамках полномасштабного промышленного эксперимента проводимого в течении 2 лет с использованием периодического реактора производительность 300 кг/год (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов, Россия), в том числе определялась кинетические зависимости процесса синтеза УНВ от такого технологического параметра как расход газовой смеси пропана и бутана. Объемная концентрация пропана и бутана 72 % и 28 %, соответственно. Исследования проводились при постоянной температуре в реакционной зоне 630, 660 и 690 °С, с предварительным нагревом газообразного сырья до температуры 120 °С. В работе применялся катализатор на основе оксидов никеля (II) и магния с массовым соотношением 92 % и 8 % соответственно.

Каждая точка кинетической кривой снималась в процессе отдельного эксперимента с соответствующим временем синтеза: 1, 5, 10, 20, 40 и 90 мин. Полученные образцы УНВ исследовались методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания. Примеры кинетических зависимостей полученных при температурах в реакционной зоне 630 и 660 °С представлены на рис. 1.

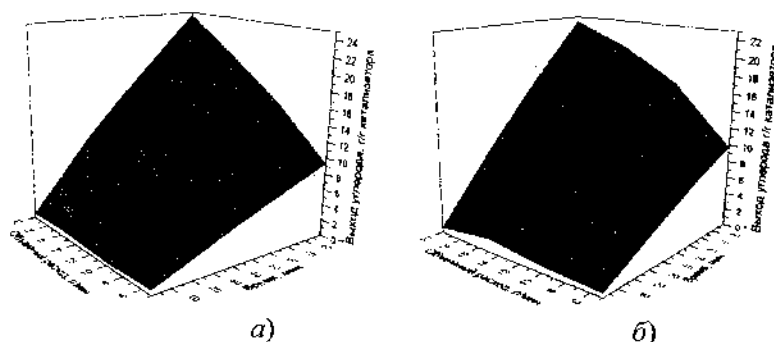


Рис. 1. Кинетика процесса синтеза УНВ в зависимости от объемного расхода. Температура в реакционной зоне: *a* – 630 °С; *b* – 660 °С

В качестве количественной характеристики процесса синтеза УНВ использован выход углерода (удельный) K_y^B , величина равная отношению массы полученных наноструктур к массе используемого катализатора с поправкой на его восстановление в процессе синтеза. Обработка экспериментальных кинетических зависимостей осуществлялась с позиций, разрабатываемого авторами, макрокинетического подхода [3] к расчету и исследованию процессов синтеза УНВ. Данный подход базируется на том, что процессы синтеза углеродных структур на наноуровне определяются набором параметров (давлением, скоростью газового потока, температурой и т. д.), а кинетика процесса определяется лимитирующей стадией. Используемый подход является феноменологическим и в его рамках может ставиться задача не только определения лимитирующей стадии, но и создание условий, когда скорость процесса роста УНВ ограничивает выбранная стадия, например внешний массообмен, что создает предпосылки эффективного управления и автоматизации основных процессов синтеза УНВ.

Полученная информация о кинетике процессов синтеза УНВ позволила определить значения кинетических параметров: удельный массовый поток углерода к поверхности катализатора на начальном этапе синтеза M_c , кг/(с·м²), коэффициента эффективной массоотдачи активных радикалов (в пересчете на атомарный углерод) от потока к поверхности катализатора на начальном этапе синтеза β_c , м/с, и характер изменения коэффициента активности поверхности катализатора K_{fm} , который численно равен доле поверхности, участвующей в процессе синтеза УНВ по отношению к первоначальной, и является функцией от выхода углерода K_y^B . Характер изменения коэффициента активности поверхности катализатора определяет процесс его отравления и определяется из соображения, что величина коэффициента эффективной массоотдачи постоянна в процессе синтеза. Проведенный анализ показал, что во

всем диапазоне варьируемых технологических параметров значение коэффициента активности поверхности катализатора подчиняется уравнению:

$$K_{Fm} = 1 - \frac{K_y^B}{K_{y_{max}}^B}, \quad (1)$$

где K_y^B – текущее значение выхода углерода; $K_{y_{max}}^B$ – максимально достижимое значение выхода углерода для данного типа катализатора и температуре в реакционной зоне.

В тоже время анализ полученных зависимостей удельного массового потока углерода к поверхности катализатора от объемного расхода газовой смеси пропана и бутана позволил выявить ярко выраженные линейные и нелинейные участки на данной зависимости. Примеры подобных зависимостей полученных при температурах в реакционной зоне 630 и 660 °С, представлены на рис. 2. Как видно, переход от линейной к нелинейной области происходит через точку, которую будем называть критическим удельным массовым потоком углерода к поверхности определенного катализатора при заданной температуре.

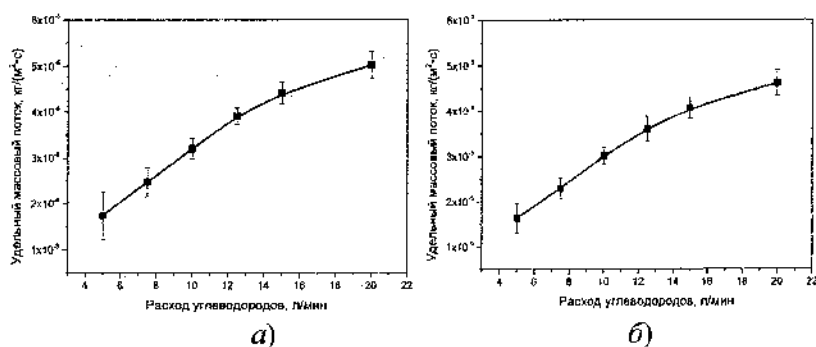


Рис. 2. Зависимости удельного массового потока к поверхности катализатора от расхода углеводорода. Температура синтеза *a* – 630 °С; *б* – 660 °С

Результаты исследования проведенных методами электронной микроскопии образцов УНВ полученных до и после критического значения удельного потока при температуре в реакционной зоне 630 °С представлены рис. 3.

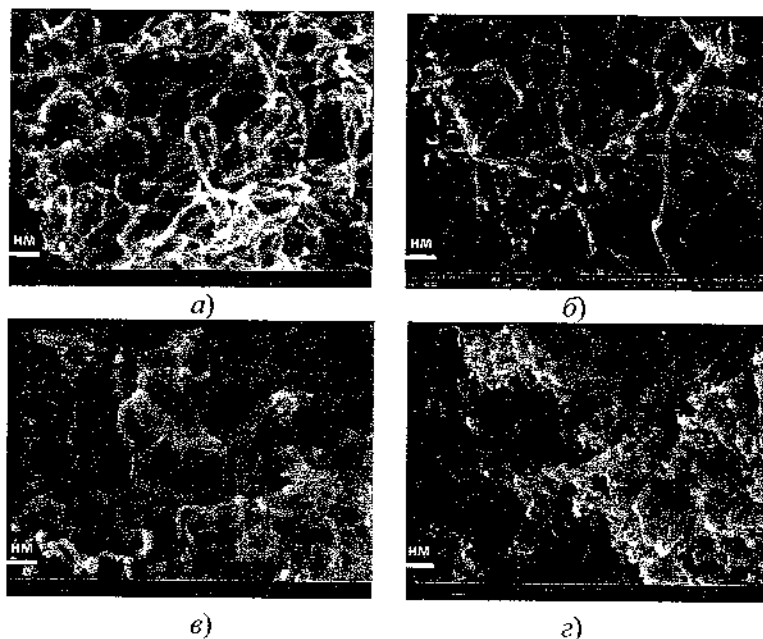


Рис. 3. Изображения УНВ, полученные методами электронной сканирующей микроскопии, время синтеза 90 мин, при значениях удельного массового потока, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: а – $1,8 \cdot 10^{-5}$; б – $3,2 \cdot 10^{-5}$; в – $4,4 \cdot 10^{-5}$; г – $5,0 \cdot 10^{-5}$ (масштабная линия 600 нм)

Как видно, при реализации синтеза в линейной области наблюдаются однородные табулированные структуры с внутренним каналом (по данным просвечивающей электронной микроскопии), а случае перехода через критическое значение в нелинейную область строение углеродных образований резко меняется, и начинают преобладать структуры близкие по морфологии к волокнистой саже. С повышением температуры значение критического удельного

массового потока уменьшается ($630\text{ }^{\circ}\text{C} - 4,0 \cdot 10^{-5}\text{ кг}/(\text{м}^2\text{ с})$; $660\text{ }^{\circ}\text{C} - 3,8 \cdot 10^{-5}\text{ кг}/(\text{м}^2\text{ с})$; $690\text{ }^{\circ}\text{C} - 3,7 \cdot 10^{-5}\text{ кг}/(\text{м}^2\text{ с})$). Проведенные исследования позволили сделать рекомендации о целесообразности реализации синтеза УНВ в линейной области зависимости удельного массового потока при температуре $630\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

Литература

1. Фурсиков П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. // Intern. Scientific J. for Alternative Energy and Ecology. 2004. Т. 18. № 10. С. 24–40.
2. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 3–26.
3. Рухов А.В. Основные процессы синтеза углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 9. С. 117–121.

KINETIC FEATURES OF SYNTHESIS OF CARBON NANOFIBRES METHOD OF CVD

**A.V. Rukhov, A.A. Aladinsky, E.N. Tugolukov,
T.P. Dyachkova**

Tambov state technical university, Tambov, Russia

In this work the main results of study of kinetics of processes of synthesis of carbon nanofibres are presented by a method CVD at thermal decomposition of gas mix of propane and butane (72 % about. – 28 % about. respectively) on the NiO-MgO catalyst (92 % of masses. – 8 % of masses. respectively). The interrelation of a structure of nanofibres from macrokinetic conditions of synthesis is shown. indicator of conditions of synthesis.

**ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

**Ш. Туйчиев¹, Б.М. Гинзбург², Д. Рашидов¹, С. Табаров¹,
Ш. Акназарова¹, Л. Туйчиев¹, А. Дустов¹, Ф. Содиков¹**

¹Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан
tuichiev@mail.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург, Россия

Для регулирования эксплуатационных свойств (механических, тепловых и др.) полимерных материалов широко применяются различного рода наполнители (красители, сажи и др.) [1, 2]. В этом аспекте с появлением нанокремниевых материалов представляют интерес вопросы, связанные с выявлением роли нанокремниевых частиц в изменении физических свойств полимерных материалов, в частности их стойкости к действию УФ-излучения [3].

В качестве объектов исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16337-77 с молекулярной массой $M=6 \cdot 10^4$ и атактический полиметилметакрилат (ПММА) ГОСТ 16667-74 с $M=12 \cdot 10^4$, нанокремниевый наполнитель фуллерен C_{60} с химической чистотой 99,7 %, ароматический растворитель бромбензол (БрБ) марки "ХЧ". Нанокремниевые пленки были получены из растворов смеси порошков полимеров и C_{60} в общем растворителе БрБ [3–5]. Концентрацию добавок C_{60} в полимерах меняли в интервале $C=0,001-10$ мас.%. Образцы облучали УФ-лучами от источника холодного свечения БУВ-30 с длиной волны $\lambda=254$ нм, интенсивность излучения на поверхности образцов составляла $j=28$ Дж/м²с [3].

Светостойкость образцов оценивали по относительному изменению разрывной прочности облученных образцов σ_t к необлученным образцам σ в зависимости от времени облучения t , т.е. $\sigma_t/\sigma=f(t)$. Механические испытания проводили на стандартной

разрывной машине РМ-1 со скоростью деформации $0,01 \text{ с}^{-1}$, тепловые испытания проводили на термоанализаторе ДСК204F Netzsch со скоростью нагрева и охлаждения 10 град/мин . Рентгенографические исследования проводили на установках ДРОН-2 и КРМ-1, использовали медное излучение ($\lambda=0,1542 \text{ нм}$), фильтрованное никелем, оптические наблюдения производили на поляризационном микроскопе МИН-8, все исследования проводили при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Оптическими исследованиями установлено, что основной морфологической формой исходных и фуллеренсодержащих образцов из ПЭНП является сферолитная со средним размером 15 мкм [4, 5]. Рентгенографические исследования показали, что с ростом C добавки C_{60} радиальные полуширины и положения рефлексов остаются неизменными, размеры кристаллитов составляют $5\text{--}6 \text{ нм}$. Следовательно, молекулы C_{60} не взаимодействуют с кристаллитами матрицы и не входят в их решетки. На малоугловых рентгенограммах (МР) композитов ПЭНП+ C_{60} наблюдается дискретное рассеяние в виде малоуглового плато с тангенциальной периодичностью 25 нм . С увеличением доли добавки C_{60} происходит вначале некоторое увеличение интенсивности I_m в максимуме малоуглового рассеяния, а затем её постоянство. Проведенные расчеты изменений $I_m(C)$ показали, что только малая часть ($\sim 8\text{--}10 \%$) из внедренного наполнителя C_{60} проникает в межламелярные участки лучей сферолитов, а подавляющая их доля располагается в аморфном межсферо-литном пространстве [4, 5].

На большеугловых рентгенограммах (БР) образцов ПММА и ПММА+ C_{60} наблюдаются широкие аморфные гало на углах $2\Theta_1=12^\circ$ и $2\Theta_2=28^\circ$; только при $C=10 \%$ на угле $2\Theta=16^\circ$ возникает дополнительное отражение, соответствующее, видимо, агрегатам C_{60} [6]. На МР исходного ПММА наблюдается довольно слабое диффузное рассеяние и с ростом доли добавки C_{60} в пределах $C=0\text{--}10 \%$ интенсивность диффузного рассеяния незначительно увеличивается, что свидетельствует о возникновении неоднородностей типа пор, трещин и др. Происходящие структурные изменения в

композитах ПЭНП+ C_{60} и ПММА+ C_{60} должны отразиться на их тепловых свойствах и светостойкости при УФ-облучении.

На рис. 1 представлены изменения светостойкости композитов ПЭНП+ C_{60} (рис. 1, *a*) и ПММА+ C_{60} (рис. 1, *b*). Видно, что изменение светостойкости композитов σ_t/σ с ростом t и C концентрации C_{60} носит экстремальный характер, т. е. увеличение содержания C_{60} в полимере сопровождается постепенным повышением его светостойкости до 50 % в сравнении с исходным образцом.

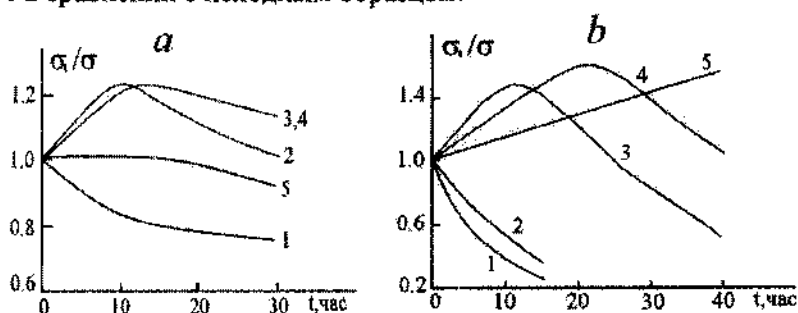


Рис. 1. Зависимость светостойкости σ_t/σ ПЭНП+ C_{60} (*a*) и ПММА+ C_{60} (*b*) от времени УФ-облучения. 1— $C=0$; 2—1; 3—3; 4—4; 5—10 % C_{60}

При малых C сначала происходит увеличение светостойкости, а затем при больших C его уменьшение. Повышение светостойкости ПЭНП+ C_{60} и ПММА+ C_{60} свидетельствует о происходящем процессе структурирования (сшивания), а ее уменьшение связано с деструкцией цепных молекул. Как показано в [3] с ростом доли наполнителя C_{60} в интервале $C=0-10^{-2}$ % C_{60} в ПММА+ C_{60} происходит падение числа разрывов макромолекул в облученном ПММА+ C_{60} в 4 раза в сравнении с исходным образцом.

Результаты исследования показывают, что фуллерен C_{60} может играть роль стабилизатора в условиях фотостарения в полимерных композитах. Сравнение данных рис. 1 также свидетельствует о том, что внедрение C_{60} более эффективно в деструктирующихся полимерах.

На рис. 2 представлены термограммы композитов ПЭНП (рис. 2,*a*) и ПММА (рис. 2,*b*) с различным содержанием C_{60} .

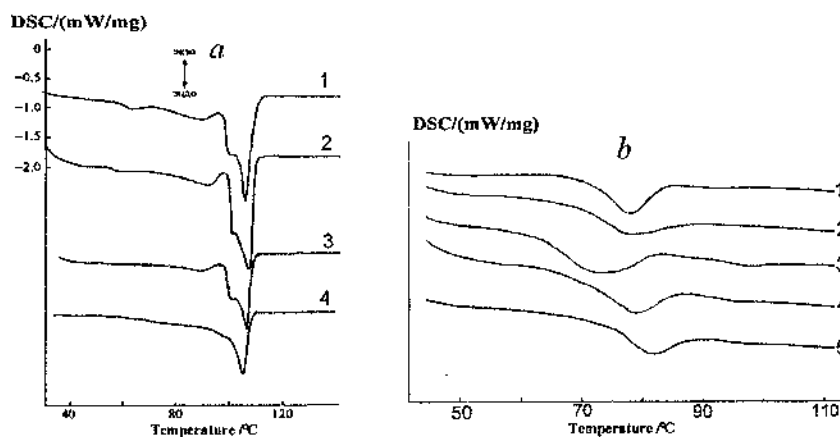


Рис.2. Термограммы пленок ПЭНП + C_{60} (*a*) и ПММА+ C_{60} (*b*), полученных из растворов в БрБ. Концентрация фуллерена: 1- $C=0$; 2-3; 3-5; 4-10 % C_{60} . Термограммы: 1- $C=0$; 2-1; 3-3; 4-5; 5-10 % C_{60}

Из рис. 2,*a* видно, что термограмма исходного образца из ПЭНП в цикле нагрева является мультиплетной т. е. кроме основного пика плавления $T_m=108^\circ\text{C}$ наблюдается множество эндопиков разной интенсивности в температурном диапазоне $T=30-100^\circ\text{C}$, которые свидетельствуют о наличии в структуре образца различного рода агрегаций, различающимися разме-рами, степенью упорядоченности и совершенства; при охлаждении образцов наблюдается единственный экзопик при $T_k=90-92^\circ\text{C}$. С увеличением доли добавки C_{60} в пределах $C=1-10\%$ мультиплетность термограммы исчезает и остается синглетный эндопик плавления $T_m=106^\circ\text{C}$; в цикле охлаждения наблюдается экзопик кристаллизации при $T_k=90^\circ\text{C}$. Таким образом, в ПЭНП+ C_{60} при использованных концентрациях C_{60} температуры T_m и T_k композитов практически не изменяются.

На рис. 2,*b* представлены термограммы композита ПММА+ C₆₀. Видно, что на термограммах наблюдаются либо слабые эндопики, либо изломы, положения которых соответствуют температурам стеклования T_g композитов. Заметна тенденция немонотонного изменения величины T_g с ростом содержания C₆₀. По-видимому, такое изменение T_g связано со степенью связанности молекул C₆₀ с цепными молекулами матрицы. Если молекулы C₆₀ являются свободными и играют роль инертного наполнителя в матрице, то T_g композита должна уменьшаться, в противном же случае T_g должна возрастать, что и наблюдается в действительности.

На рис. 3 приведены термограммы ПЭНП+C₆₀ (рис. 3,*a*) и ПММА+C₆₀ (рис. 3,*b*), подвергнутых УФ-облучению в течение t=50 ч. Из рис. 3,*a* (кривые 1 и 2) видно, что для исходных образцов ПЭНП с ростом t наблюдается увеличение интенсивности эндопика плавления при постоянстве T_m=106 °С, что, по-видимому, связано с кристаллизацией полимера.

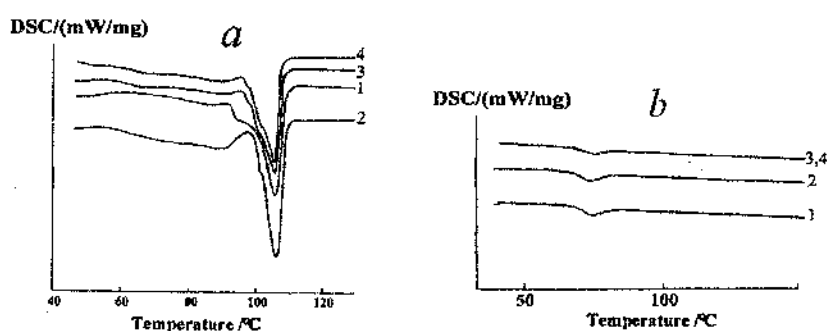


Рис. 3. Термограммы пленок ПЭНП + t_{yΦ} (a), полученных из растворов в БрБ: 1 – t=0; 2 – t=50 ч; 3 – ПЭНП+10 % C₆₀, t=0; 4 – t=50 ч. Термограммы пленок ПММА + t_{yΦ} (b), полученных из растворов в БрБ: 1 – t=0; 2 – t=50 ч; 3 – ПММА+1 % C₆₀, t=0; 4 – t=50 ч

Для композита ПЭНП+10 %C₆₀ увеличение t сопровождается довольно слабым снижением интенсивности эндопика плавления при

постоянстве $T_m=106^\circ$. Практически форма профиля термограмм исходных образцов ПЭНП и ПЭНП+ C_{60} , мультиплетность и резкое проявление эндопика плавления не изменяется с ростом t , что свидетельствуют об однородности и стабилизации структуры образцов. Аналогичная картина изменения термограмм наблюдаются для образцов из ПММА и ПММА+ C_{60} при УФ-облучении (рис. 3,б). Как видно из рис. 3,б форма профиля термограмм исходных и композитных образцов, интенсивности и положения изломов или эндопиков практически не изменяются с ростом t . Следовательно, при использованных t и для всех концентраций C_{60} , структура образцов одно-родная и не изменяется.

Таким образом, молекулы фуллерена C_{60} могут повышать светостойкость полимеров.

Литература

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1978. – 394 с.
2. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Физическая химия старения полимеров. М.: Наука, 1982. – 381 с.
3. Туйчиев Ш.Т., Гинзбург Б.М., Осава Е., Бобоев Т., Истамов Ф., Рашидов Дж., Дустов И. Исследование светостойкости фуллеренсодержащих полимеров // Изв. АН РТ. 2007. №3(129). С. 59–64.
4. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С.Х. и др. Влияние фуллерена C_{60} на структуру и механические свойства полиэтилена: технологический аспект // ВМС, Сер. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 883–896.
5. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С.Х. и др. Влияние фуллерена C_{60} на структуру и механические свойства тонких пленок из полиметилметакрилата и других карбоцепных полимеров винилового ряда: Технологический аспект // ВМС. 2012. Сер. А. Т.54, № 8, С. 1283–1296.
6. Гинзбург Б.М., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.А., Шибяев Л.А. и др. Влияние C_{60} на структуру полиметилметакрилата// ВМС. Сер. А. 2004. Т.46, № 2, С. 295–303.

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Ш. Туйчиев¹, Б.М. Гнизбург², Д. Рашидов¹, Ш. Акназарова¹,
С. Табаров¹, Л. Туйчиев¹, А. Дустов¹, Ф. Содиков¹

¹Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан
tuichiev@mail.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург, Россия

Для улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов широко применяют различные физико-химические, в том числе и радиационные методы [1, 2]. Однако сведения о влиянии C_{60} на структуру, механические, тепловые свойства и радиационную стойкость полимерных нанокомпозитов в литературе отсутствуют.

В качестве объектов исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16337-77 с $M = 6 \cdot 10^4$ и атактический полиметилметакрилат (ПММА) ГОСТ 16667-74 с $M = 12 \cdot 10^4$, нанокремнистый наполнитель фуллерен C_{60} с химической чистотой 99,7%, ароматический растворитель – бром-бензол марки “ХЧ”. Нанокомпозитные пленки были получены из растворов смеси порошков полимеров и C_{60} в общем растворителе бромбензоле [3–5]. Концентрацию фуллерена C_{60} в полимерах меняли в интервале $C = 1–10$ мас.%. Механические испытания проводили по ГОСТ 1262-68 на разрывной машине РМ-1. На термоанализаторе 204F1 фирмы Netzch (Germany) определяли тепловые свойства матрицы. Структуру пленок контролировали методами рентгенографии и оптической поляризационной микроскопии.

Образцы облучали гамма-лучами на установке РХМ- γ -20 от источника излучения ^{60}Co с энергией гамма-квантов 1,172 MeV, дозу облучения D меняли в пределах $D = 0–500$ Mrad. Радиационную стойкость полимерных нанокомпозитов оценивали по относительному изменению разрывной прочности облученных образцов σ_D к

необлученным образцам σ в зависимости от дозы облучения D , т.е. $\sigma_D/\sigma=f(D)$ [1]. Отметим, что при $D>100$ Mrad образцы разрушались.

Оптические исследования показали, что основной морфологической единицей структуры исходных и фуллерен-содержащих образцов из ПЭНП является сферолиты со средним размером 15 мкм [3, 4]. Рентгенографическими исследованиями установлено, что исходные образцы ПЭНП+ C_{60} являются неориентированными и кристаллическими, размеры кристаллитов составляют 5–6 нм, молекулы C_{60} не взаимодействуют с кристаллитами матрицы и не входят в их решетки [3, 4]. На малоугловых рентгенограммах (МР) исходных и композитных образцов наблюдается дискретное рассеяние с тангенциальной периодичностью 25 нм.

На большеугловых рентгенограммах (БР) композитов ПММА+ C_{60} лишь при $C=10\%$ на угле $2\Theta=16^\circ$ возникает дополнительное резкое отражение соответствующее, видимо, агрегатам C_{60} [5]. На МР композитов наблюдается довольно слабое диффузное рассеяние, с увеличением доли C_{60} в интервале $C=0-10\%$ интенсивность диффузного рассеяния незначительно возрастает, что свидетельствует о зарождении неоднородностей типа пор, трещин и др.

В [3–6] оптическими и механическими исследованиями показано, что гамма-облучение ПЭНП сопровождается вначале (при малых дозах до $D=10-20$ Mrad) сохранением и/или некоторым повышением предела текучести σ_T , предела прочности σ и резким уменьшением деформируемости, а при больших D происходит исчезновение σ_T , резкое уменьшение σ и удлинения ϵ . Изменения в σ_T , σ и ϵ связаны с конкурирующим влиянием процессов сшивания и деструкции цепных молекул в аморфных участках полимера. Кроме того, в [3, 4] показано, что при внедрении молекул фуллерена C_{60} в ПЭНП в интервале концентраций $C=0-10\%$ происходит сначала уменьшение и исчезновение σ_T , а затем резкое снижение σ и ϵ . Такое поведение механических характеристик образцов связывали, в большей степени, с локализацией молекул C_{60} в аморфных и межсферолитных участках ПЭНП, обуславливающих застекловывание аморфных областей.

Анализ деформационных кривых ПЭНП+С₆₀ с различным содержанием С₆₀ при гамма-облучении показывают, что по мере увеличения как концентрации С₆₀, так и дозы облучения (но при малых С=0–1 % и D=0–10 Mrad) происходят аналогичные изменения в механических свойствах, характерных для исходных образцов. При больших значениях С=3–10 % и D=10–100 Mrad происходит единообразное изменение деформационных кривых, т.е. наблюдаемая разница между значениями предела прочности и деформации исходных и облученных композитов уменьшаются с ростом D. Сравнение деформационных кривых показывает, что эффекты внедрения С₆₀ и облучения (при больших С и D) практически одинаковы. Повышение σ_D/σ свидетельствует о развитии процесса структурирования (сшивания), а снижение σ_D/σ – деструкции цепных молекул матрицы (рис. 1,а).

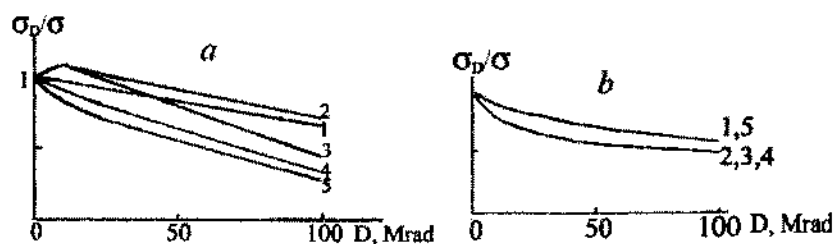


Рис.1. Изменение радиационной стойкости ПЭНП+С₆₀(а) и ПММА+С₆₀ (b) при облучении: 1- С=0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10 % С₆₀

По-видимому, молекулы С₆₀ способствуют дезактивации падающей энергии излучения, экранируют цепные молекулы матрицы, ингибируют реакции радикалообразования и др., тем самым предохраняют полимер от разрушающего влияния излучения. Наблюдаемые изменения в структуре и механических свойствах композитов при облучении тем или иным образом должны сказаться на их тепловых свойствах.

Как показано в [3] на термограммах чистого ПЭНП за исключением эндопика плавления при 107°–108° наблюдается ряд

пиков разной формы, интенсивности и положения по температурной шкале, которые, видимо, соответствуют разным структурным организациям с различающимися степенью порядка и совершенства. В композите ПЭНП+С₆₀ с ростом концентрации С₆₀ в интервале С=0–5 % мультиплетность термограмм сохраняется, однако при С=10 % наблюдаются только слабый побочный и сильный эндопик плавления при 90° и 105°, соответственно (рис. 2а, кривая 1).

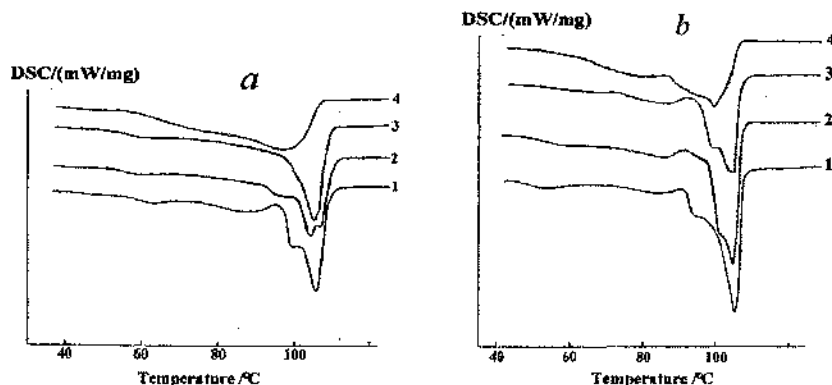


Рис.2. Термограммы ПЭНП (а) и ПЭНП+10 %С₆₀ (b) при разных дозах D облучения гамма-лучами: 1 – D=0; 2 – 10; 3 – 100; 4 – 500 Mrad.

С ростом D на термограммах чистого ПЭНП (рис. 2,а) наблюдается постепенное уменьшение мультиплетности, расщепление эндопика плавления на два составляющих, затем их слияние и уширение, и в дальнейшем смещение эндопика плавления в сторону низких температур (температура плавления T_m с ростом D уменьшается на 9–10°). Почти аналогичные изменения термограмм наблюдаются в композитах ПЭНП+С₆₀ с С=1+10 %, подвергнутых облучению. В качестве иллюстрации на рис. 2,б приведены термограммы облученного композита ПЭНП+10 %С₆₀. Как видно из рис. 2,б с увеличением D происходит постепенное уменьшение числа побочных эндопиков, снижение интенсивности эндопика плавления, его расщепление, слияние и уширение, смещение положения эндопика плавления. Необходимо отметить, что для исходного чистого ПЭНП

температура плавления $T_m=108^\circ\text{C}$, для композита ПЭНП+ 10 % C_{60} $T_m=106^\circ\text{C}$, для чистого облученного до максимальной дозы $T_m=96^\circ\text{C}$, для композита ПЭНП+10 % C_{60} при максимальной дозе облучения $T_m=100^\circ\text{C}$. Из сравнения термограмм и величины T_m исходного ПЭНП, композитов ПЭНП+ C_{60} с ростом C добавок и дозы облучения D следует, что внедрение C_{60} сопровождается повышением как теплостойкости, так и радиационной стойкости образцов, обусловленных доминированием процессов сшивания цепных молекул матрицы над деструкцией и проявлением антирадных (экранирующих) свойств молекул C_{60} .

На термограмме исходного чистого ПММА (рис.3,*a*, кривая 1) наблюдается температура перехода, соответствующая температуре стеклования $T_c=75^\circ\text{C}$; внедрение C_{60} в полимер в интервале $C=0-1\%$ сопровождается снижением T_c до 70°C , а затем в интервале $C=3-10\%$ происходит ее постепенное увеличение до $75^\circ\text{C}-76^\circ\text{C}$.

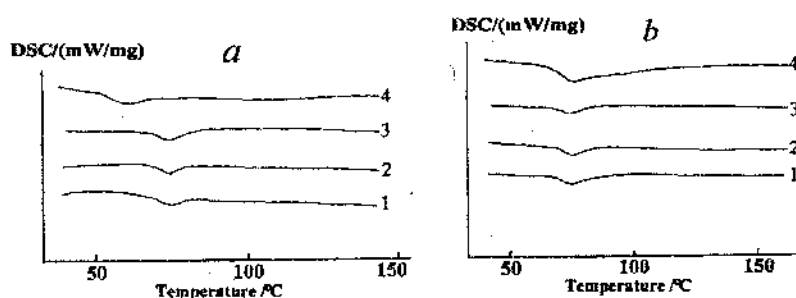


Рис. 3. Термограммы ПММА (*a*) и ПММА+10 % C_{60} (*b*) при разных дозах D облучения гамма-лучами: 1- $D=0$; 2-10; 3-100; 4-500 Mrad.

С ростом D для чистого ПММА наблюдается уменьшение T_c с 75°C до 63°C (рис.3*a*), а на термограммах композитов ПММА+ C_{60} для всех концентраций для $C=1-10\%$ рост D практически, в пределах погрешности измерений, не приводит к изменению их T_c (рис. 3,*b*). Сравнение величин T_c образцов ПММА, ПММА+ C_{60} , и подвергнутых облучению показывает, что в них доминируют деструкционные процессы над сшиванием цепных молекул матрицы. С увеличением

концентрации C_{60} вследствие экранирующей и ингибирующей роли молекул C_{60} наблюдается повышение или сохранение тепло- и радиационной стойкости композитов ПММА+ C_{60} .

Таким образом, молекулы C_{60} в полимерных композитах могут играть роль стабилизаторов против действия гамма-излучения.

Литература

1. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: ИЛ, 1959.–295 с.
2. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия,–1988.–320 с.
3. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С.Х. и др. Влияние фуллерена C_{60} на структуру и механические свойства полиэтилена: технологический аспект // ВМС. Сер. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 883–896.
4. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С.Х. и др. Влияние фуллерена C_{60} на структуру и механические свойства тонких пленок из полиметилметакрилата и других карбоцепных полимеров винилового ряда // ВМС. 2012. Сер. А. Т. 54, № 8. С. 1283–1296.
5. Гинзбург Б.М., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В., Шибяев Л.А. и др. Влияние C_{60} на структуру полиметилметакрилата // ВМС. Сер. А. 2004. Т. 46, № 2. С. 295–303.
6. Виноградская Е.Л., Вдовина А.Л., Перлова Н.А. Влияние гамма-излучение на структуру и свойство полиэтилена // Пласт. массы. 1977. № 1. С. 23–27.

**ПЛЕНКИ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ
В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ:
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

**Г.Г. Горох¹, С.Е. Демьянов², Н.А. Каланда², М.В. Ярмолич²,
А.А. Лозовенко¹, Е.А. Сочнева¹**

¹Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, gogokh@bsuir.by

²Научно-практический центр по материаловедению НАН РБ,
г. Минск, Беларусь, kalanda@physics.by

Отработаны методики нанесения и исследованы структура, состав и магнитные свойства пленок ферромolibдата стронция, полученных ионно-лучевым методом. Описана методика создания нанопористых темпштейтов на основе анодного оксида алюминия (АОА) для осаждения в них ферромагнитных наночастиц. Создана композитная структура на основе АОА и металлооксидного соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с заданным размерным и поверхностным распределением нанозерен. Приведены результаты исследований полученных наноструктур.

Введение. Разработка методов создания и исследование низкоразмерных композиционных структур, работающих на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС) с использованием спин-поляризованного электропереноса через интерфейсные границы разных сред, привлекают большое внимание исследователей с точки зрения перспектив их использования в устройствах спинтроники [1]. В качестве магнитного материала оптимально использование соединений со структурой двойного перовскита, обладающих аномально высокими значениями магниторезистивного эффекта [2]. Ярким представителем этого типа соединений является $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, который обладает достаточно высокой температурой Кюри (~ 400 К), большими величинами магнитосопротивления (~ 30 % при ~ 10 К) [3], температурной стабильностью характеристик и воспроизводимыми магнитотранспортными характеристиками [4–8]. Вакуумные методы

нанесения являются наиболее обработанными, при этом одним из эффективных способов формирования структурно-совершенных пленок ферромолибдата стронция (ФМС) является ионно-лучевое напыление, характеризующееся возможностью контроля скорости конденсации, температурных режимов отжига в процессе и после синтеза пленок, энергии распыляемых катионов [4]. Для создания структур с заданными размерами и регулируемым поверхностным распределением нанозерен применяют заранее сформированные темплеты, при этом наиболее подходящими для получения ферромагнитных нанокомпозитов являются пористые матрицы анодного оксида алюминия (АОА), обладающие высокой упругостью, микротвердостью, износостойкостью при минимальных толщинах стенок, и слабо взаимодействующие с наноразмерными зернами различных соединений [5]. Для воспроизводимого синтеза композитных структурно-совершенных пленок ФМС в матрице АОА с заданными и повторяемыми электрофизическими характеристиками необходимо оптимизировать условия синтеза, определяемые температурой подложки (T_n), скоростью нанесения пленки (v_d) и условиями дополнительной термической обработки, отработать методики создания нанопористых матриц с требуемой пористой структурой, определить режимы осаждения порошков $Sr_2FeMoO_{6,8}$ на них и установить корреляции между условиями синтеза и магниторезистивными характеристиками.

Экспериментальная часть. Нанесение магнитных пленок $Sr_2FeMoO_{6,8}$ осуществлялось на вакуумной установке «Z-400» фирмы "Leybold-Heгаeus", оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. Подложки с модифицированными матрицами АОА устанавливались на держателе карусельного типа на расстоянии 100 мм от поверхности мишени, после чего камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. Для отжига пленок в различных температурных режимах в процессе их напыления держатель карусельного типа подогревался. Температура подложек (T_n) контролировалась с помощью термопары. В качестве распыляемого материала использовались мишени из $Sr_2FeMoO_{6,8}$ диаметром 50 мм и толщиной 4 мм. Распыление мишени осуществлялось ионами аргона с энергией 1800–2400 эВ при токе

30 мА. Таким образом, на поверхности образцов были нанесены пленки ФМС толщинами 100 нм, 300 нм и 500 нм.

Для изготовления мишеней состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ использовалась мелкозернистая шихта с субмикронными размерами зерен исходной шихты ($d_{\text{ср}} \sim 200$ нм). В качестве исходных реагентов для синтеза мишеней были использованы предварительно синтезированные сложные оксиды SrMoO_3 и $\text{SrFeO}_{2,8}$, что способствовало ускорению фазовых превращений при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Температура поддерживалась с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10%) термопарой.

Формирование нанопористых матриц АОА проводили в электрохимических условиях, которые могли бы обеспечить наиболее предпочтительный размер и профиль пор, позволивший равномерно заполнить пористый темплейт и обеспечить физический контакт магнитных наноструктур с подложкой. В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки диаметром 100 мм n-типа проводимости (4,5 Ом·см) с кристаллической ориентацией (100), на которые методом магнетронного распыления в вакууме был нанесен слой Al (1,5 мкм). Матрицу АОА формировали методом двухстадийного анодирования в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности анодного тока 6 мА/см². Напряжение стационарного роста пористого оксида составляло 180 В. В качестве источника тока использовался потенциостат П-5827М, измерения токов и напряжений проводили на вольтметрах В7-40/1 и В7-54/2. Сформированный в результате первого анодирования слой пористого оксида селективно удаляли в нагретой до 330°К смеси хромовой и фосфорной кислот. На структурированной отпечатками оксидных ячеек поверхности оставшегося алюминия формировали новый упорядоченный слой АОА в тех же электрохимических условиях. После полного прокисления алюминия образец выдерживали при напряжении анодирования в течение 20 мин. За это время происходило растворение барьерного оксидного слоя в АОА, в котором образовались наноразмерные каналы до поверхности кремния. Для утонения стенок ячеек и полного удаления барьерного

оксидного слоя полученные матрицы АОА подвергали операции порорасширения в селективном растворе при температуре 320 °С в течение 15 мин.

Исследования микроструктуры, состава и свойств пленок проводили с использованием современных методов. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучали морфологию поверхности и поперечные сколы полученных структур в сканирующих электронных микроскопах Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ и Hitachi S4-800 при ускоряющем напряжении 15 кВ. Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза, а также расчет параметров кристаллической решетки a , b и c определяли из данных, полученных на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием базы данных "ICSD-PDF2" (Release 2000), программ "POWDERCELL" и "FULLPROF". Магнитные свойства порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$ исследовали с помощью универсальной установки фирмы „Cryogenic Limited“ в диапазоне 4,2–300 К в постоянном магнитном поле до 8 Тл. Температурные зависимости удельной намагниченности ФМС измерили в режимах предварительного охлаждения до 4,2 К в магнитном поле (FC-field cooling) или без него (ZFC-zerofield cooling), с последующим нагревом в магнитном поле.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате обработки разных режимов напыления пленок ФМС на гладкие подложки и по результатам рентгеноструктурного и микроструктурного анализов установлено, что пленки ФМС, полученные в инертной среде Ar при температурах подложки $T_n = 300\text{-}713$ К и скоростях осаждения $v_n = 15\text{-}20$ нм/мин, являются структурно-аморфными, имея зеркальную черную поверхность. При дальнейшем увеличении T_n до $T_n = 923$ К пленки становятся кристаллическими и фазово-неоднородными, состоящими из смеси фаз SrMoO_4 и ФМС (рис. 1, а).

При уменьшении скорости напыления наблюдается увеличение плотности пленок и повышение их фазовой гомогенности, и при $v_n = 7\text{-}9$ нм/мин микроструктура пленок характеризуется однородной

плотной структурой (рис. 1, б). Согласно дифракционным данным, такие пленки, обозначаемые далее ФМС-1, имеют практически однофазный состав (с небольшим содержанием SrFeO_3) и характеризуются тетрагональной симметрией элементарной ячейки (пространственная группа $I4/m$). Однако при этом в них практически отсутствует сверхструктурное упорядочение катионов железа и молибдена ($P \sim 0$), что соответствует концентрации антиструктурных дефектов $n = [\text{Fe}_{\text{Mo}}] + [\text{Mo}_{\text{Fe}}] \approx 0.5$.

С целью уменьшения концентрации антиструктурных дефектов был проведен дополнительный отжиг пленок в потоке газовой смеси $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ при $T = 1173 \text{ K}$ в течение 1 ч. (ФМС-2). Установлено, что такие пленки являются однофазными и обладают степенью сверхструктурного упорядочения катионов $P = 54\%$. При этом концентрация антиструктурных дефектов $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$ снижается до значения $n = 0.23$.

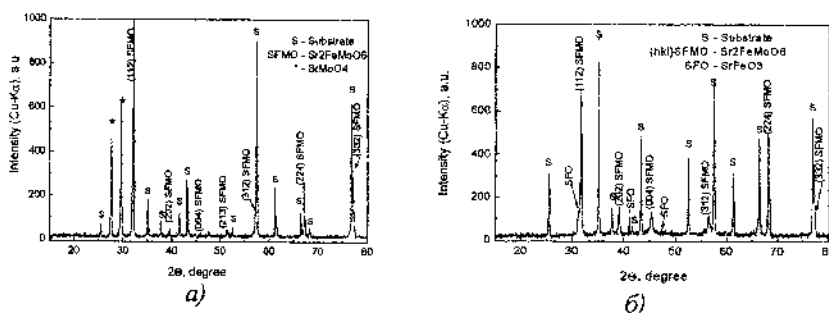


Рис. 1. Рентгеновские спектры пленок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, напыленных с $v_n = 17 \text{ nm/мин}$ при $T_n = 923 \text{ K}$ (а) и с $v_n = 7 \text{ nm/мин}$ при $T_n = 923 \text{ K}$ (б)

При проведении сравнительного анализа магнитных свойств пленок обнаружено, что ФМС-1 характеризуется неоднородной магнитной структурой, о чем свидетельствует аномальный вид температурной зависимости намагниченности $M(T)$ в интервале температур $150\text{-}190 \text{ K}$ (рис. 2, а). Такое поведение намагниченности связано с наличием незначительного количества антиферромагнитных включений примесной фазы $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, поскольку подобных магнитных аномалий в однофазных пленках ФМС-2 не наблюдается (рис. 2, б).

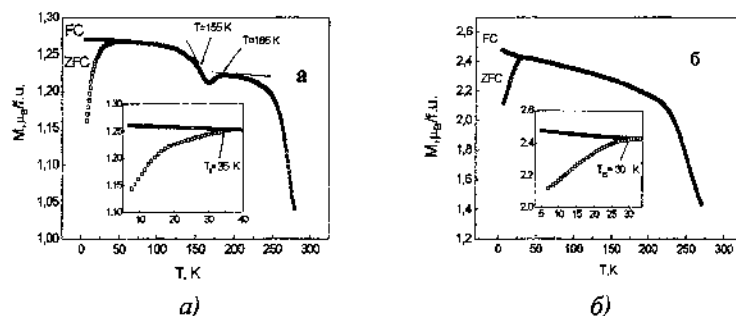


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности пленок ФМС-1 (а) и ФМС-2 (б)

При этом величины намагниченности $M_{FC}(T)$ при $T = 4.2$ К имеют значения $M \sim 1.27 \mu_B/f.u.$ (ФМС-1) и $M_{вас} \sim 2.47 \mu_B/f.u.$ (ФМС-2), что значительно ниже теоретически оцененной величины $M_{теор} = 4 \mu_B/f.u.$ [6]. Можно предположить, что меньшие значения намагниченности пленки ФМС-1 обусловлены большими величинами n из-за присутствия антиструктурных дефектов $[Fe_{Mo}]$ и $[Mo_{Fe}]$, которые изменяют ориентацию сильно гибридизированных $4d(t_{2g})$ -орбиталей катионов $Mo^{5+}(S=1/2)$ и $3d(t_{2g})$ -орбиталей катионов $Fe^{3+}(S=5/2)$ и оказывают влияние на перераспределение электронной плотности между катионами железа и молибдена.

Пленки ФМС-2 характеризуются более однородной магнитной структурой по сравнению с ФМС-1, что подтверждается различием в расхождении температур намагниченности $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ ($T_B = 30$ К и 35 К, соответственно), где температуру T_B следует считать температурой замораживания магнитных моментов. В целом, температурные зависимости демонстрируют резкое увеличение намагниченности в интервале температур $T = 4,2-35$ К.

Для исследований композитной структуры на основе АОА и металлооксидного соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ была приготовлена низкопрофильная матрица АОА толщиной 750 нм, с шагом около 450 нм, а диаметрами пор от 220 до 250 нм (рис. 3). На матрицы были нанесены пленки ФМС толщиной 100 нм, 300 нм и 500 нм. Аморфный слой $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ полностью покрыл всю поверхность матрицы АОА

ровным слоем, частично проникая внутрь пор. После отжига при температуре 923 К пленки ФМС перекристаллизовались и уплотнились, при этом снаружи проявился характерный рисунок пористой структуры поверхности исходной матрицы АОА, в котором число ячеек и их шаг соответствовал шагу исходного темплейта.

Анализируя изображения сечений и поверхности отожженных пленок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.5}$ толщиной 100, 300 и 500 нм, представленные на рис. 4 а), в), д) видно, что после отжига толщина пленок почти не изменилась, а в порах появились

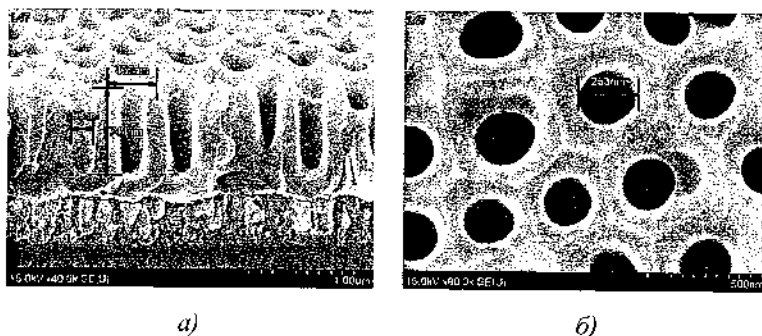


Рис. 3. Микрофотографии сечения (а) и поверхности (б) низкопрофильной матрицы АОА матрицы, сформированной в винно-кислом электролите

незаполненные металлооксидом пустоты. Несмотря на перекристаллизацию напыленных пленок, металлооксид не опустился вглубь пор, а сохранил свой исходный объем, образовав над порами цилиндрические колодцы. При наблюдении поверхностей этих же пленок (рис. 4, б, г, е) видна закономерность – увеличение внутреннего диаметра горловины колодцев с ростом толщины пленки. При этом при толщине 100 нм вход в пору открыт, и металлооксид равномерно распределился по стенкам оксидных ячеек внутри пор, диаметры которых уменьшились по сравнению с диаметрами исходных пор оксида алюминия. На пленках толщиной 300 нм поры уже захлопнулись, а над ними образовались стенки колодцев из зерен $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.5}$, при этом внутренние диаметры этих колодцев стали больше по сравнению со структурами, образованными на пленках

толщиной 100 нм, и достигли 248 нм. Увеличение толщины осажденной пленки до 500 нм подтвердило эту тенденцию – диаметры колодцев увеличились до 358 нм, в то время как стенки стали тоньше. Обнаружилась еще одна закономерность – уменьшилась зернистость с ростом толщины слоя ФМС, нанесенного на поверхность матрицы АОА.

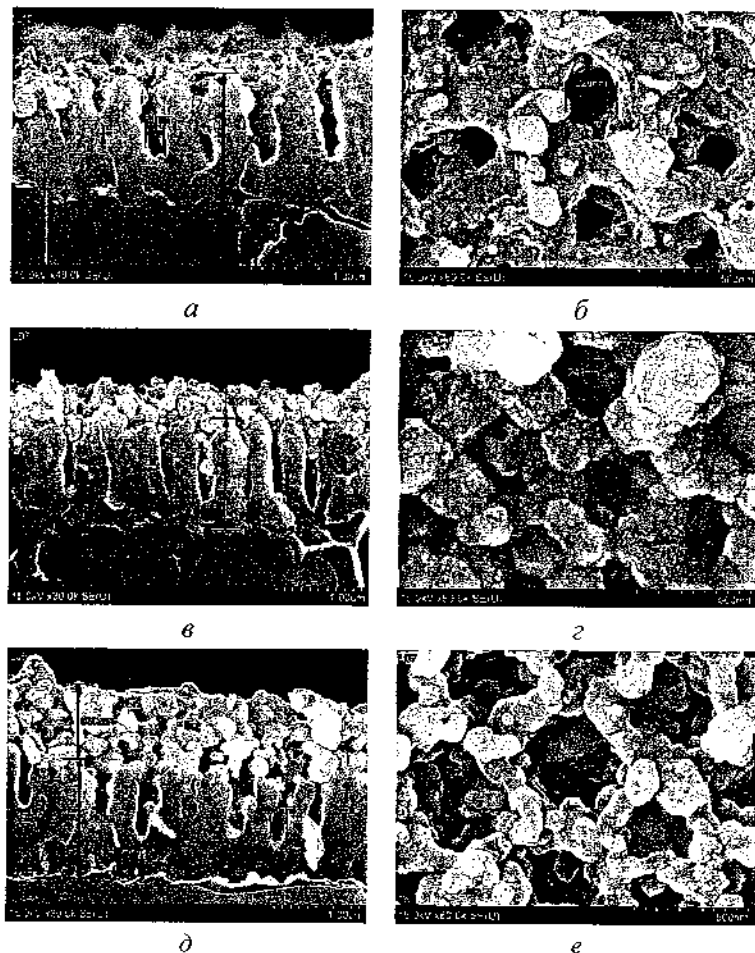


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки сечений и поверхности отожженных пленок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ толщиной 100 нм (а, б); 300 нм (в, г); 500 нм (д, е) на матрице АОА

Выводы

В результате обработки нанесения пленок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ методом ионно-лучевого напыления установлено, что плёнки, напыленные со скоростью $v_n = 8$ нм/мин и температурой подложки $T_n = 923$ К в среде Ag и при 1173 К в течение 1 часа, являются однофазными и обладают высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов $P = 54$ %. При этом концентрация антиструктурных дефектов $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$ снижается с уменьшением скорости напыления и не превышает значения $p = 0.23$. Исследования магнитных характеристик пленок ФМС, показали, что дополнительный термический отжиг приводит не только к образованию более однородной структуры пленок, но и к увеличению значений намагниченности пленки и уменьшению антиструктурных дефектов $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$.

Исследованы особенности порозаполнения низкоразмерных матриц АОА пленками ферромолибдата стронция. Обнаружено, что тонкие пленки разной толщины заполняют поры матриц неодинаково. Показано, что высокотемпературный отжиг принципиально меняет картину, происходит перестройка структуры ФМС на АОА, в результате чего текстура поверхности приобретает очертания, присущие морфологии поверхности пористой матрицы. Разработанные процессы и созданные на их основе металлооксидные матричные структуры $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ будут использованы в составе материалов и пленок с аномально высокими значениями магниторезистивного эффекта, обладающими достаточно высокой температурой Кюри (~ 400 К), большими величинами магнитосопротивления (~ 40 % при 10 К).

Литература

1. Yuan C.L. Enhancement of room-temperature magnetoresistance in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by reducing its grain size and adjusting its tunnel-barrier thickness / C.L. Yuan, Y. Zhu, P.P. Ong. // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82. Iss. 6. P. 934.

2. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K.I. Kobayashi [et al.] // *Nature*. 1998. Vol. 395. P. 677–680.

3. Microstructure and magnetic behavior of PLD $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films / A. Di Trolio [et al.] // *Physica Status Solidi*. 2006. Vol. 3. Iss. 9. Pp. 3229–3232.

4. Frontera C., Rubia D., Navarro J., et al., Mechanism for Curie temperature variation in $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeMoO}_6$ // *Physica*, 2004. Vol. 350. Pp. 285–288.

5. Горох Г.Г. [и др.] Темплетный метод формирования квантовых нанопроводов InSb с большим аспектным отношением / Г.Г. Горох [и др.] // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: КрыМиКо'2013: Материалы 23-й Междунар. Крым. конф. в 2 т., Севастополь, 8–13 сент. 2013 г. / Изд-во Вебер; редкол.: П. П. Ермолов [и др.], Севастополь, 2013. С. 820–823.

6. Schmid G. / *Materials in nanoporous alumina* // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. Pp. 1231–1238.

FILMS $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ IN POROUS ANODIC ALUMINA MATRIX: PREPARATION AND PROPERTIES

G.G. Gorokh¹, S.E. Demyanov², N.A. Kalanda²,

M.V. Yarmolich², A.A. Lozovenko¹, E.A. Sochneva¹

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

²Scientific-Practical Materials Research Center
of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

The forming technique of modified anodic alumina low-profile matrices with precisely controlled dimensions of cellular-porous structure were developed. The vacuum methods of films deposition on to the smooth substrates and porous anodic alumina surfaces were optimized. The structure and composition of nanostructured films was investigated.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ЭЛЕКТРОННЫХ
И СПИНОВЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ**

$C_{60}(OH)_{24}(Fe(CpCOOH)_2)_2$ И $C_{60}(OH)_{24}(Ni(CpCOOH)_2)_2$

А.Л. Пушкарчук^{1,3}, А.Г. Солдатов^{1,3,4}, С.Я. Килин²,

А.П. Низовцев², С.А. Кутень³, В.И. Поткин¹,

Э.М. Шпилевский⁵, В.А. Пушкарчук⁶

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, alexp51@bk.ru, potkin@ifoch.bas-net.by

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, kilin@dragon.bas-net.by, arniz@ifanbel.bas-net.by

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь, kuten@inp.bsu.by

⁴Научно-практический центр материаловедения НАНБ,
Минск, Беларусь, ansoldatov@yandex.by

⁵Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

⁶БГУИР Минск, Беларусь, vadim@nv-center.com

В работе приводятся результаты моделирования методом DFT атомной и спиновой структуры двух водорастворимых производных фуллеренов – комплекса гидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24} + 2$ молекулы ферроцен дикарбоновой кислоты и комплекса гидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24} + 2$ молекулы никелоцен дикарбоновой кислоты. Показано, что исследуемые структуры образуют устойчивый комплекс с межмолекулярной водородной связью. Впервые установлено, что данные комплексы могут обладать ферромагнитными свойствами, и, следовательно, возможно управление биологически активными наноструктурами сформированными на основе данных комплексов с помощью внешнего магнитного поля.

Одна из перспективных проблем химии фуллеренов относится к синтезу водорастворимых соединений этих молекул [1]. Вследствие

способности проникновения сквозь клеточные мембраны многие водорастворимые производные фуллеренов (ВПФ) обладают биологической активностью. Наличие большого количества двойных связей у производных фуллерена C_{60} позволяет им эффективно нейтрализовать свободные радикалы. Этот эффект интересен не только в фундаментальном, но и в прикладном аспекте. ВПФ являются эффективным поглотителем реактивного кислорода, генерируемого ультрафиолетом или другим воздействием, приводящим к образованию пероксилипидов. Это позволяет использовать их в качестве мощного антиоксидантного препарата [2]. Впервые фуллереновый антиоксидант для лечения повреждённых клеток мозга синтезировали в Тель-Авивском университете [3]. ВПФ также препятствует дегенерации суставных хрящей при остеоартрите [4].

Направленная доставка ВПФ в определенные области организма может в частности осуществляться с помощью внешнего магнитного поля, что предполагает наличие ферромагнетизма у таких комплексов. В связи с этим изучение методами компьютерной квантовой химии структурных и электронных характеристик, а также возможных механизмов формирования ферромагнитных свойств у комплексов на основе ВПФ является достаточно актуальным и является целью исследования в данной работе.

В работе моделировались комплексы гидроксифуллерен (фуллеренол) $C_{60}(OH)_{24} + 2$ молекулы ферроцен дикарбоновой кислоты $2(Fe(CpCOOH)_2)$ и $+ 2$ молекулы никелоцен дикарбоновой кислоты $2(Ni(CpCOOH)_2)$. Геометрическая структура комплексов рассчитывалась по программе Gamess/Firefly [5] в приближении DFT/UKS/B3LYP/3-21G/TZVP с оптимизацией геометрических параметров комплекса, для значения спиновой мультиплетности $S=1$.

Результаты расчетов оптимизированных структур приведены на рисунке.

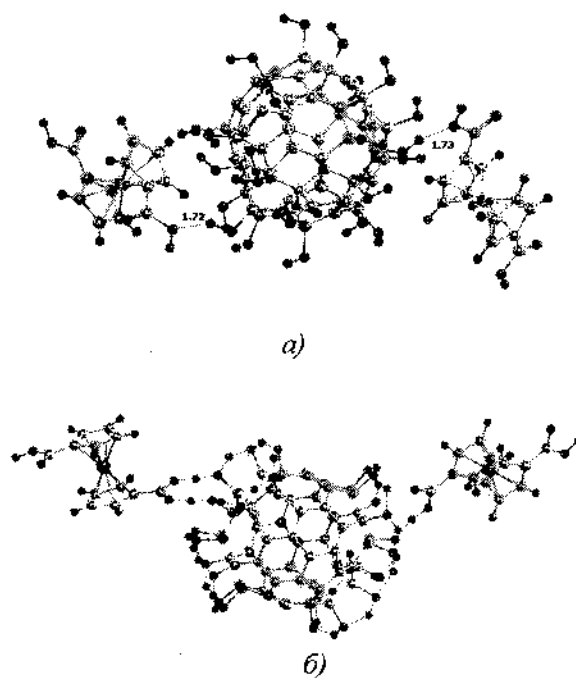


Рис. 1 – Комплексы после расчета методом DFT. а) комплекс $C_{60}(OH)_{24}(Fe(CpCOOH)_2)_2$, б) комплекс $C_{60}(OH)_{24}(Ni(CpCOOH)_2)_2$. Все расстояния приведены в Å.

В качестве основной характеристики спиновой структуры изучаемых комплексов константа J , где J – обменный интеграл. Для ферромагнетиков $J > 0$, для антиферромагнетиков $J < 0$, а для парамагнетиков $J = 0$.

Расчеты константы J и спиновой плотности для данных комплексах были выполнены в приближении DFT / UKS / BP86 / RI / SV по программе ORCA [6] с геометрией полученной на предыдущем этапе расчетов. Константа J была рассчитана с использованием подхода (broken symmetry, BS). Данный подход включает в себя расчет полной энергии высокоспинового состояния (high spin, HS), локализацию ор-

биталей и последующий расчет низкоспинового состояния с нарушенной симметрией. Результаты расчетов приведены в таблице.

Рассчитанные значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплексов в высокоспиновом состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (a.e.)

Комплекс	E_{HS}	E_{BS}	J
$\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}(\text{Fe}(\text{CpCOOH})_2)_2$	-8156.46	-8156.46	270.88
$\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}(\text{Ni}(\text{CpCOOH})_2)_2$	-8645.92	-8645.91	1961.86

Выводы

Впервые в рамках метода DFT/UKS/B3LYP/3-21G/TZVP показано, что комплексы $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}(\text{FeCp}_2(\text{COOH})_2)_2$ и $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}(\text{NiCp}_2(\text{COOH})_2)_2$, которые являются исходными веществами для использования в фармразработках, образуют устойчивый комплекс с межмолекулярной водородной связью.

Впервые в рамках метода DFT/UKS/ BP86/ RI/ SV установлено, что данные комплексы могут обладать ферромагнитными свойствами и, следовательно, возможно управление биологически активными наноструктурами, сформированными на основе данных комплексов с помощью внешнего магнитного поля.

Работа выполнена в рамках "ГПНИ «Конвергенция», задание 3.2.08.

Для расчетов использовались вычислительные ресурсы объединенного вычислительного кластера НТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Литература

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. Vol. 318. Pp. 162.
2. Xiao L, Takada H, Gana XH, Miwa N. The water-soluble fullerene derivative 'Radical Sponge' exerts cytoprotective action against UV irradiation but not visible-light-catalyzed cytotoxicity in human skin keratinocytes Bioorg Med Chem Lett. 2006. Vol. 16. Pp. 1590–1595.
3. Isaacson C.W., Kleber M., Field J.A. Quantitative analysis of fullerene nanomaterials in environmental systems: a critical review // Environ Sci. Technol. 2009. Vol. 43, No. 17. Pp. 6463–6474.
4. Yudoh K., Shishido K., Murayama H. et al. Water-soluble C60 fullerene prevents degeneration of articular cartilage in osteoarthritis via down-regulation of chondrocyte catabolic activity and inhibition of cartilage degeneration during disease development // Arthritis Rheum. 2007. Vol. 56, No. 10. Pp. 3307–3318.
5. Alex A. Granovsky, Firefly version 8.0,
[www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
6. Neese F. The ORCA program system //Computational Molecular Science. 2012. Vol. 2, No. 1, Pp. 73–78.

**DFT MODELING OF $C_{60}(OH)_{24}(Fe(CpCOOH)_2)_2$
AND $C_{60}(OH)_{24}(Ni(CpCOOH)_2)_2$ ELECTRONIC
AND SPIN PROPERTIES**

**A.L. Pushkarchuk^{1,3}, A.G. Soldatov^{1,3,4}, S.Ya. Kilin²,
A.P. Nizovtsev², S.A. Kuten³, V.I. Potkin¹,
E.M. Shpilevski⁵, V.A. Pushkarchuk⁶**

¹Institute of Physical – Organic Chemistry NASB, Minsk, Belarus

²Stepanov Institute of Physics NASB, Minsk, Belarus

³Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

⁴State Association “Scientific-practical Materials Research Center
of the NASB”, Minsk, Belarus

⁵Lykov Institute of the Heat and Mass Transfer of the NASB,
15, P. Brovka st., Minsk, Belarus

⁶Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

The results of DFT modeling of $C_{60}(OH)_{24}(Fe(CpCOOH)_2)_2$ and $C_{60}(OH)_{24}(Ni(CpCOOH)_2)_2$ electronic and spin properties are presented. It has been shown that these compounds form stable complexes with intermolecular hydrogen bonds. According to J constant calculation these complexes may possess ferromagnetic properties. If this hypothesis confirms these compounds will have a great potential for medical application as drug delivers under control of external magnetic field.

**ГАЗОВАЯ МИКРОСИСТЕМА НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ
ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**О.Г. Реутская¹, А.И. Захлебаева², Г.Г. Горох²,
И.А. Таратын^{1,3}, В.В. Хатько³**

¹ОАО Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов,
Минск, Беларусь, mems.irma@gmail.com

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

³Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь, viacheslav.khatko@gmail.com

Разработаны конструкция и технология изготовления 4-сенсорной газовой микросистемы, изготавливаемой на подложках из нанопористого анодного оксида алюминия. Проведено исследование ее сенсорного отклика на воздействие активных газов.

Одним из перспективных решений, применяемых для повышения селективности газовых сенсорных систем, является создание матриц из сенсоров (мультисенсорные системы), имеющих различные параметры чувствительного слоя. Изготовление модуля химических сенсоров на одном кремниевом кристалле (Lab-on-a-chip) является одним из перспективных направлений в развитии газовой сенсорики. Целью работы является разработка конструкции и технологии изготовления, а также исследование 4-сенсорной газовой микросистемы на диэлектрической подложке из пористого анодного оксида алюминия. Ожидается, что мультисенсорная микросистема, выполненная с использованием диэлектрической подложки на основе нанопористого анодного оксида алюминия, устранил все отмеченные недостатки прототипов и повысит чувствительность и селективность микросистемы к детектируемым газам [1].

Изготовление подложек из анодного оксида алюминия

Подложки из АОА получали путем двухстадийного электрохимического анодирования алюминиевых заготовок (99,95 %) толщиной 100 мкм, которые предварительно подвергали термомеханической обработке при 350 °С под давлением около 10^7 Па и электрохимической полировке в растворе хлорной и уксусной кислот [2]. На первой стадии алюминиевые заготовки анодировали на глубину 5 мкм в 0,5 М водном растворе щавелевой кислоты при постоянном напряжении 50 В. Регистрацию и мониторинг *in situ* электрических параметров процесса анодирования проводили с помощью интерфейсной шины общего назначения (general purpose interface bus GPIB, IEEE 488), соединенной с персональным компьютером, имеющим программное обеспечение HP Vee 6.01.

Сформированный первичный слой АОА селективно удаляли в водном растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, в результате чего на поверхности алюминия оставался упорядоченный микрорельеф отпечатков оксидных ячеек. Затем одну из сторон полученной заготовки маскировали слоем химически стойкого лака (ХСЛ) и проводили повторное одностороннее анодирование алюминиевой подложки в электрохимических условиях, аналогичных первому анодированию. После чего с подложки удаляли слой ХСЛ и селективно растворяли оставшийся после анодирования слой алюминия в растворе хлорида меди и соляной кислоты. Далее сформированные подложки выдерживали 15 мин. в 2 М растворе серной кислоты, нагретом до 50 °С, для увеличения размера пор до 50 нм. Последовательность технологического маршрута изготовления подложек из АОА схематически показана на рис. 1.

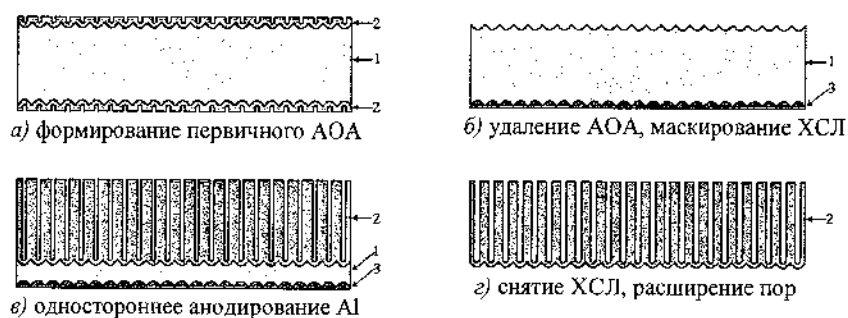


Рис. 1. Маршрут изготовления подложек из АОА: 1-алюминий; 2-пористый АОА; 3-ХСЛ

Электронно-микроскопические изображения поверхности, сечения и обратной стороны изготовленных подложек АОА, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-806, показаны на рис. 2.

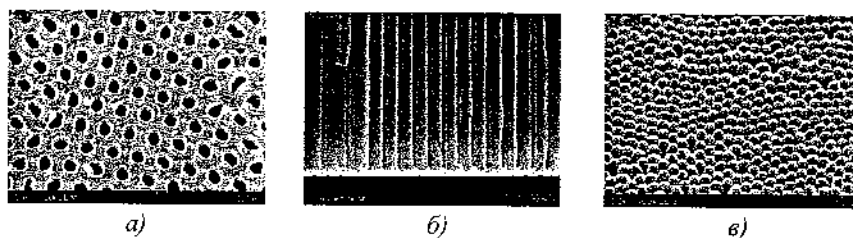


Рис. 2. Фотографии поверхности (а), поперечного сечения (б) и обратной стороны (в) сформированной напористой подложки

На сформированных подложках была изготовлена газовая микросистема из четырех сенсоров, размеры конструктивных элементов которых были определены таким образом, чтобы обеспечить минимальные тепловые потери при работе.

Конструкция и технология изготовления микросистемы

На рис. 3 представлена топология газовой микросистемы. Ее отличие по сравнению с разработанной ранее микросистемой [3] заключается в

улучшении конструкции матричного сенсора: ширина платиновых выводов увеличена до 50 мкм с 25 мкм, окна перфорации уменьшены на 100 мкм. Данные изменения были проведены с целью снижения тепловых потерь и уменьшения сопротивлений элементов кристалла. Нагреватель микросистемы толщиной 0,5 мкм выполнен в виде меандра. Платиновые электроды для снятия сигнала с полупроводникового чувствительного слоя, осаждаемого на систему из нагревателя и электродов, расположены перпендикулярно к нагревателю и образуют с ним зазор в 5-10 мкм. Толщина платиновых электродов к чувствительному слою составляет 0,5 мкм. Кристалл микросистемы, изготовленный на подложке нанопористого АОА (толщина – 50 мкм, пористость ~ 25 %), имеет размер 3,7×3,7 мм.

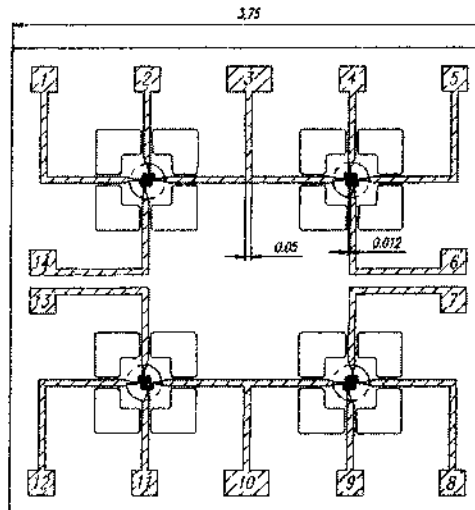


Рис. 3. Топология кристалла микросистемы с нагревателем шириной 12 мкм в форме меандра и зазором между «коленами» меандра 5 мкм

Для системы с нагревателем в виде меандра размер площадки под системой из нагревателя и электродов составляет 400×400 мкм. Большой размер площадки для нагревателя в виде меандра позволяет увеличить общую площадь чувствительного слоя. Использование в

топологии микросистемы сквозных отверстий, как и использование самой нанопористой диэлектрической подложки, призвано снизить потребляемую мощность газовой микросистемы за счет уменьшения объема контактирующего с нагревателем материала подложки и уменьшения коэффициента теплопроводности алюмооксидной подложки зависящего от ее пористости [4]. Технология изготовления газовой микросистемы состоит из нескольких основных блоков технологических операций [3].

Первый блок, связанный с созданием системы платиновых нагревателя и электродов с контактными площадками, включает осаждение многослойной системы металлических пленок (Pt, V и Al) на планарную сторону диэлектрической подложки, где двухслойная система V-Al выступает в дальнейшем в качестве маски при формировании топологии нагревателя и электродов. Затем, после проведения фотолитографической операции, травление алюминия и ванадия соответствующими химическими травителями и платины – ионно-лучевым травлением. После химического удаления фоторезиста, Al и V формирование топологии нагревателя и электродов с контактными площадками.

При создании сквозных отверстий в диэлектрической подложке (второй блок технологических операций) использовалась, разработанная в ОАО Минский НИИ радиоматериалов инновационная технология микромеханической обработки (micro-machining) нанопористого анодного оксида алюминия. Данный блок включает осаждение двухслойной системы металлических пленок V-Al на планарную и обратную сторону подложки со сформированными нагревателем и электродам. Нанесение на поверхность алюминия фоторезиста и формирование в нем и затем в маске топологии сквозных отверстий, жидкостное химическое травление Al_2O_3 через маску V-Al и химическое удаление фоторезиста и маски.

Третий блок технологических операций, включает нанесение полупроводникового чувствительного слоя $SnO_2+Pt\ 1,5\%+Pd\ 1,5\%$ и его термообработку для создания хорошего контакта к платиновым электродам и формирования необходимой структуры слоя.

Изготовленные кристаллы микросистемы разваривались в 16-ти выводной металлический корпус, для проведения измерений сенсорного отклика к активным газам (рис. 4).

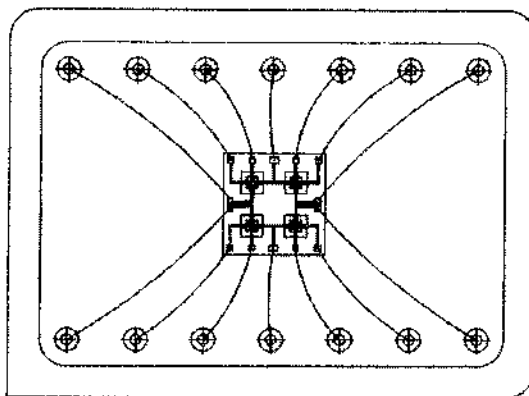


Рис. 4. Микросистема в корпусе

Измерение характеристик газовой микросистемы

Исследование отклика сенсоров микросистемы на активный газ проводили на экспериментальном стенде, состоящем из измерительной ячейки, системы создания и поддержания заданной газовой среды в ячейке и приборов измерения электрических сигналов. В качестве поверочных газовых смесей использовали газовые смеси с содержанием CO 0,02 %, H_2 0,001 %, CO_2 1,5 % и C_3H_8 0,015 %. Контроль за ходом эксперимента осуществляли при помощи информации, фиксируемой измерительными приборами, микроконтроллерами потока газа газогенератора, передаваемой на персональный компьютер.

Отклик сенсорной структуры к CO , H_2 , CO_2 и C_3H_8 снимали при потребляемой мощности 26 и 48 мВт. Величину сенсорного отклика определяли как разность между сопротивлением сенсора при воздействии активного газа (R_{Γ}) и сопротивлением сенсора в воздухе ($R_{\text{В}}$). Чувствительность сенсора рассчитывалась как процентное

отношение R_T и R_B : $S = [(R_B - R_T)/R_B] \cdot 100\%$. На рис. 5 приведен изотермический отклик одного из сенсоров на CO , H_2 , CO_2 и C_3H_8 .

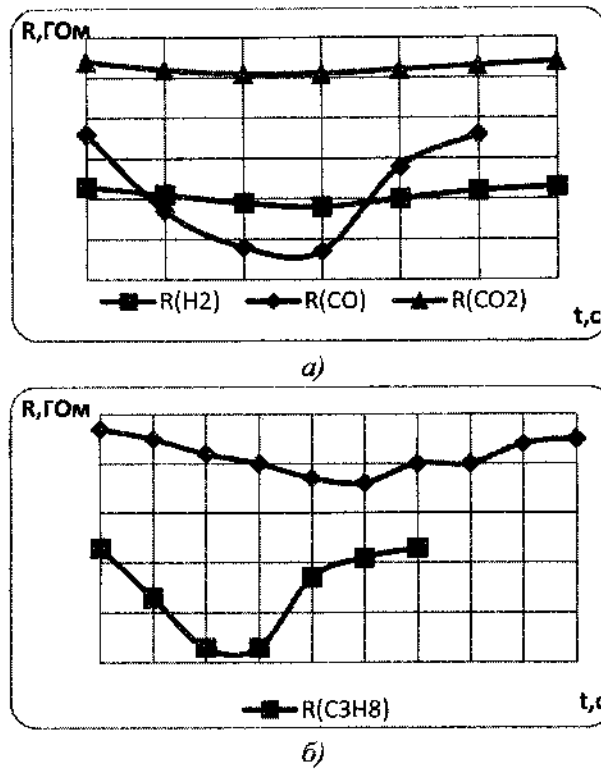


Рис. 5. Сенсорный отклик на H_2 , CO и CO_2 при мощности $W = 26$ мВт (а) и к C_3H_8 и CO_2 при $W = 48$ мВт (б)

Из рис. 5, а видно, что при подачи активного газа сенсорный отклик достигает максимальных значений в течении 20-30 с при потребляемой мощности сенсора в 26 мВт. При этом чувствительность сенсора к H_2 , CO и CO_2 с указанными выше концентрациями составляет 21,74 %, 81,08 % и 5,56 %, соответственно. Восстановление исходных значений сопротивления сенсора при прекращении подачи

активного газа ($t = 30$ с) происходит за 50-60 с. Увеличение потребляемой мощности на сенсоре (рис. 5,б) делает возможным детектирование пропана ($S = 52,63$ %) и повышает чувствительность к углекислому газу ($S = 17,74$ %).

Литература

1. Белогуров Е.А., Шукевич Я.И., Баркалин В.В., Хатько В.В., Таратын И.А., Конструирование газовых микросистем на основе нанопористого анодного оксида алюминия // Приборы и методы измерений. 2011 г., № 2. С. 59–65.
2. Горох Г.Г., Хатько В.В., Таратын И.А., Захлебаева А.И. / Микромощные газовые сенсоры на нанопористых мембранах из анодного оксида алюминия // Материалы III Междунар. науч. конф., Наноструктурные Материалы - 2012: Россия - Украина - Беларусь, 19–22 ноября 2012 г. Санкт-Петербург. – С. 50.
3. Реутская О.Г., Белогуров Е.А., Таратын И.А., Хатько В.В. Четырех сенсорная газовая микросистема на подложке из пористого анодного оксида алюминия: конструкция, технология, моделирование // Приборы и методы измерений. 2013 г. №2 (7). С. 47–51.
4. Баркалин В.В., Белогуров Е.А., Таратын И.А., Хатько В.В., Шукевич Я.И., Конечно-элементное моделирование термомеханических свойств нанопористых материалов // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 1. С. 18–24.

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФЕРМЕНТА ПИРОФОСФАТАЗЫ
НА НАНОАЛМАЗЕ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА**

**А.В. Валужева¹, Р.Ю. Яковлев¹, Е.В. Родина²,
И.И. Кулакова², Г.В. Лисичкин², Н.Б. Леонидов¹**

¹Рязанский государственный медицинский университет
им. акад. И.П. Павлова, Рязань, Россия
anastacia.lithium90@gmail.com

²Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
rodina@belozersky.msu.ru

На образцах детонационного наноалмаза разными методами иммобилизован фермент неорганическая пирофосфатаза. Установлено, что в результате иммобилизации фермента его каталитическая активность сохраняется и повышается термостабильность.

В последние годы наночастицы различной природы находят всё более широкое биомедицинское применение [1]. Усиленное внимание исследователей привлекают углеродные наночастицы, и прежде всего наноалмаз (НА) детонационного синтеза. Это связано с его уникальными свойствами, а именно биосовместимостью, нетоксичностью и способностью легко проникать в клетки, проходя через биобарьеры, что делает НА перспективными носителями биологически активных и лекарственных веществ [2–3].

Одной из причин тяжелого наследственного заболевания – пирофосфатной артропатии (ПФА), характеризующейся множественным обызвествлением суставных тканей и сухожилий из-за отложения в них микрокристаллов пирофосфата кальция, является нарушение работы белков межклеточного матрикса, принимающих участие в минерализации костных тканей. До настоящего времени эффективной терапии ПФА не существует. По нашему мнению, перспективным

направлением лечения этого заболевания может стать введение в ткани организма фермента неорганической пирофосфатазы (РРазы), катализирующего обратимую реакцию гидролиза неорганического пирофосфата до образования двух молекул фосфата [4]. Однако в растворимой форме введение РРазы в поражённые ткани затруднено. Это обусловлено тем, что она быстро инактивируется в физиологических условиях [5].

Основываясь на представлениях наномедицины, нами было предположено, что иммобилизация РРазы на гетерогенном наноносителе может позволить получить её в форме, которая была бы способна проникать в ткани, сохраняя при этом достаточную активность. С этой целью в качестве перспективного носителя фермента РРазы был выбран НА.

Модифицирование поверхности НА. Для выявления влияния функционального состава поверхности НА на эффективность иммобилизации РРазы нами синтезированы и охарактеризованы химически модифицированные НА: гидрированные (НА-Н), окисленные (НА-СООН), аминированные (НА-NH₂) и с привитым гексаметилендиаминном (НА-(CH₂)₆NH₂). Наличие тех или иных функциональных групп на поверхности полученных образцов подтверждали методами РФЭС и ИКС. Количество аминогрупп в образцах НА-NH₂ и НА-(CH₂)₆NH₂ было определено титрованием по методике, применяемой для титрования белков с использованием 2,4,6-тринитробензолсульфокислоты, и составило 120±5 мкМ/г НА и 280±10 мкМ/г НА соответственно. Полученные величины были использованы для оптимизации методики ковалентной иммобилизации РРазы.

Иммобилизация РРазы методом сорбции. РРазы была сорбционно иммобилизована на трёх образцах НА с различной химией поверхности: НА-Н, НА-СООН и НА-NH₂. Полученные изотермы сорбции обрабатывали по уравнению Хилла. Рассчитанные из изотерм сорбции параметры приведены в таблице, где Γ_{max} – максимальная сорбция; h – коэффициент Хилла, а $K_{0,5}$ – константа полунасыщения комплекса белка с НА. Сигмоидальный характер изотерм сорбции,

наблюдаемый для НА-Н, НА-СООН и НА-NH₂, свидетельствует о том, что начальная загрузка НА РРазой стимулирует дальнейшую сорбцию. По-видимому, при увеличении концентрации фермента его молекулы сорбируются вторым слоем и далее полученные частицы ассоциируются друг с другом за счет взаимодействий РРаза-НА и РРаза-РРаза. Эти результаты согласуются с резким увеличением размера частиц после иммобилизации (табл.).

Характеристики образцов РРазы, сорбционно иммобилизованной на функционализированных НА (размерной фракции 70 нм)

Образец	Параметры равновесной сорбции			Параметры прочной сорбции			Параметры частиц с прочно связанной РРазой	
	Γ_{max} , М г/мг НА	$K_{0,5}$ мкМ	h	$\Gamma_{пр}$ мг/мг НА	$K_{0,5}$ мкМ	h	Размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ
НА-Н	0,8	11	2,0	0,8	11	2,0	950	- 15
НА-СООН	0,8	8	2,0	0,6	8	3,0	575	- 21
НА-NH ₂	2,0	32	1,3	1,3	21	1,4	1150	- 18
РРаза	-	-	-	-	-	-	8	- 5

Согласно данным таблицы, наблюдается также значительное изменение ζ -потенциала, который для всех исходных образцов имел положительное значение (+30 мВ), а после сорбции поменял знак. Образец НА-NH₂ отличается от двух других образцов параметрами сорбции Γ_{max} . Также константа $K_{0,5}$ для него значительно выше, наблюдается наибольшее количество прочно связанной РРазы. Это согласуется с представлениями о ионном характере взаимодействия отрицательно заряженных молекул фермента с НА-NH₂.

Полученные образцы НА-Н, НА-СООН и НА-NH₂ с прочно сорбированной РРазой были охарактеризованы по каталитической активности. Обнаружено, что наибольшую активность (85–86 % от активности нативного фермента) сохраняла РРаза, иммобилизованная на об-

разцах НА-Н и НА-СООН средней размерной фракции (около 70 нм). Активность же РРазы, иммобилизованной на НА-NH₂, не зависела от размера частиц и была равна 39 %.

Иммобилизация РРазы методом ковалентной прививки. Ковалентную иммобилизацию РРазы на аминированных НА проводили с использованием глутарового альдегида. При исследовании физико-химических свойств полученных образцов наблюдались те же закономерности, что и для образцов сорбционно иммобилизованной РРазы: значительное увеличение размеров частиц (до 1 мкм) и изменение ζ -потенциала вплоть до отрицательных величин. Максимальная загрузка фермента в полученных образцах составила $0,80 \pm 0,05$ и $0,60 \pm 0,02$ мг РРазы на 1 мг НА-NH₂ и НА-(CH₂)₆NH₂ соответственно. Каталитическая активность полученных образцов РРазы была в среднем выше, чем нековалентно иммобилизованных. При иммобилизации на НА-NH₂ сохранялось до 95 % активности фермента, а на НА-(CH₂)₆NH₂ – до 65 %.

Кривые термоинактивации фермента при 65 и 75°C (рис. 1) описываются двумя экспонентами: первая соответствует диссоциации олигомерного фермента, а вторая – денатурации [6]. Согласно значениям остаточной активности, полученная на первой стадии олигомерная форма, по-видимому, соответствует тримеру, активность которого составляет около 40 % от активности гексамера. По сравнению с нативным ферментом конъюгаты инактивируются глубже, особенно в случае НА-NH₂ (рис. 1, Б, кривая 2). Очевидно, это связано с более глубокой диссоциацией гексамера. В то же время константы скорости денатурации для всех образцов сравнимы по величине, а при 75 °С для конъюгатов даже несколько ниже, чем для нативной РРазы.

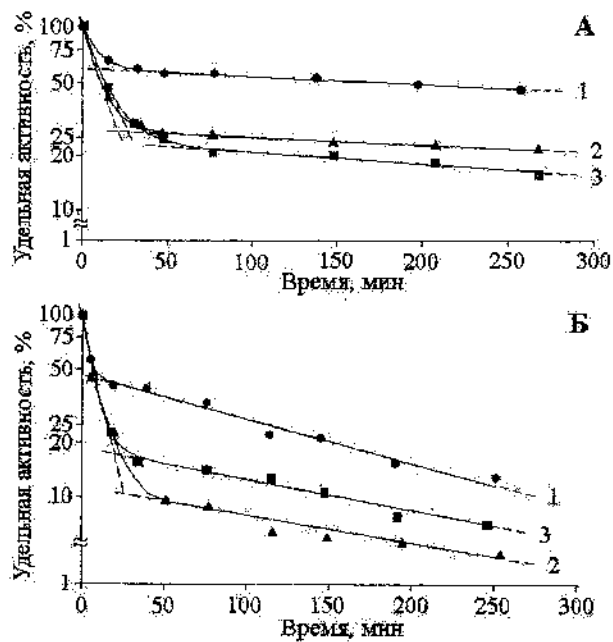


Рис. 1. Термоинактивация при 65 °С (А) или 75 °С (Б) образцов нативной РРазы (1) и РРазы, ковалентно иммобилизованной на HA-NH₂ (2) и HA-(CH₂)₆-NH₂ (3)

Выводы

Синтезированы образцы конъюгатов пирофосфатазы с наноалмазом различной природы, проявляющие значительную ферментативную активность. Они могут быть перспективными лекарственными средствами, в первую очередь, в терапии ПФА.

Литература

1. Нанолечение. Концепции доставки лекарств в нанонауке / ред. АлфЛампрехт. М.: Научный мир, 2010. – 232 с.
2. Krueger A. Carbon Materials and Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. – 374 p.

3. Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Детонационный наноалмаз – перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2012. Т. 56. № 3-4. С. 114–125.

4. Garcia-Galan C., Berenguer-Murcia A., Fernandez-Lafuente R., Rodrigues R.C. Potential of different enzyme immobilization strategies to improve enzyme performance // *Adv. Synthesis and Catalysis*. 2011. Vol. 353, No. 16. Pp. 2885–2904.

5. Josse J. Constitutive Inorganic Pyrophosphatase of *Escherichia coli*. I. Purification and catalytic properties // *J. Biol. Chem.* 1966. Vol. 24, No. 9. Pp. 1938–1947.

6. Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю. Диссоциативная термоинактивация, стабильность и активность олигомерных ферментов // *Биохимия*. 1998. Т. 63, № 3. С. 360–369.

INORGANIC PYROPHOSPHATASE IMMOBILIZATION ON DETONATION NANODIAMOND

A.V. Valueva¹, R.Yu. Yakovlev¹, E.V. Rodina²,
I.I. Kulakova², G.V. Lisichkin², N.B. Leonidov¹

¹I.P. Pavlov Ryazan State Medical University, Ryazan, Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Inorganic pyrophosphatase was immobilized on detonation nanodiamond samples having different chemical kind of surface by sorption and covalent graft methods. We found that its catalytic activity remains and temperature-stability increases within immobilization.

**THE INFLUENCE OF THE SEED INCRUSTATION
BY $C_{60}(OH)_{24}$ AND $C_{60}(FeCp_2)_2$ ON THE SEED VIABILITY
AND GROWTH PROCESSES AT EARLY STAGES
OF ONTOGENESIS**

**A.G. Soldatov^{1,2}, N.V. Pushkina³, E.M. Shpilevsky⁴,
A.L. Pushkarchuk^{2,3}, E.A. Dikumar², S.A. Kuten³**

¹State Association "Scientific-practical Materials Research Center
of the NASB", Minsk, Belarus, ansoldatov@yandex.by

²Institute of the physical and Organic chemistry of the NASB,
Minsk, Belarus, alex51@bk.ru, dikumar@ifoch.bas-net.by

³Research Institute for Nuclear Problems, BSU, Minsk, Belarus
nadyapushkina@gmail.com, kuten@inp.bsu.by

⁴Lykov Institute of the Heat and Mass Transfer of the NASB,
Minsk, Belarus, shpilevsky@itmo.by

In this work we studied bioactivity of the fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ and the fulleride $C_{60}(FeCp_2)_2$. Particularly the influence of fullerene derivative nanocrystals on the plant growth rate was investigated. It was found that after incrustation with fulleranol the rape and cardiac motherwort germination capacities increase up to 11 % and 16 % (vs. control) respectively. The influence of the fulleranol and fulleride particles on the plant growth rate is discussed.

Since discovery the third allotropic form of carbon fullerenes and their derivatives have been attracting continuous interest from many researchers, covering all scientific areas. In particular last two decades studies have showed that fullerene C_{60} derivatives exhibit a great potential in many fields of biology and medicine [1]. These are UV and radioprotection [2], specific DNA cleavage [3], antiviral, antioxidant, and anti-amyloid activities [1, 4], and gene delivery [5].

Ferrocene derivatives in particular ferrocenium salts demonstrate antitumor activity [6]. ESR measurements on $C_{60}(FeCp_2)_2$ indicate the

formation of a low concentration of C_{60}^- ions and thus the presence of weak charge transfer interactions of C_{60} with ferrocene and the possible occurrence at least a small amount of ferrocenium cations [7]. As reported earlier [8] $C_{60}(FeCp_2)_2$ nanoparticles accelerate *rinnf5* cell proliferation. The possible mechanism of the proliferation acceleration consists in non-specific endocytosis of fulleride nanoparticles, which can be a catalyst of the intracellular regulatory systems and accelerate proliferation. Another fullerene derivative fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ inhibited a high antioxidative [9] and radical scavenging activity [10]. In this work we synthesized and studied biological proprieties of the fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ and fullerides $C_{60}(FeCp_2)_2$.

Specimens of $C_{60}(FeCp_2)_2$ were grown from the solution of a stoichiometric mixture of C_{60} and ferrocene in benzene by slow evaporation at 300 K as described in [11]. Fullerenol $C_{60}(OH)_{24}$ was synthesized in alkaline media by complete substitution of bromine atoms from $C_{60}Br_{24}$ [12].

Assessment of viability and energy of germination of seeds were carried out according to standard procedure [13]. Trial seeds couched in Petri dish at a temperature of 23 °C and intensive consecration, on 100 seeds for each exposition and control. Then viability, energy of germination, morphometric parameters were estimated for the 12th day of ontogenesis in control and prototypes. Frequency of experience was triple. Pre-sowing seed treatment (incrustation) of *Brassica napus (L.)* and *Leonurus cardiac (L.)* was done with 0.73 M solution of $C_{60}(FeCp_2)_2$ in benzene. The results have shown that the incrustation stimulates the seed viability and growth processes at early stages of ontogenesis. At the 12th day of ontogenesis viability of *Brassica napus (L.)* in control was 69 %, at incrustation of seeds by $C_{60}(OH)_{24}$ and $C_{60}(FeCp_2)_2$ were 91 % and 77 % respectively (Fig. 1).

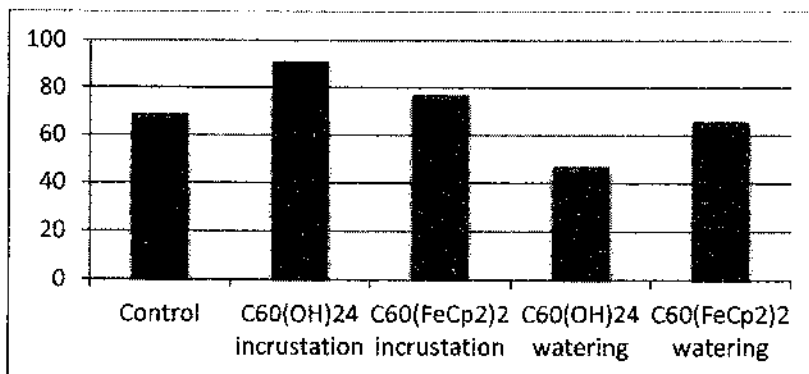


Fig. 1. Viability and energy of germination (%) *Brassica napus* (L.) for the 12th day of ontogenesis

In *Leonurus cardiac* (L.) the similar situation was observed: in a control sample by 12th day of ontogenesis viability was 67 %, whereas at incrustation - 84 and 78 % that for 17 and 11 % above control indicators (Fig. 2).

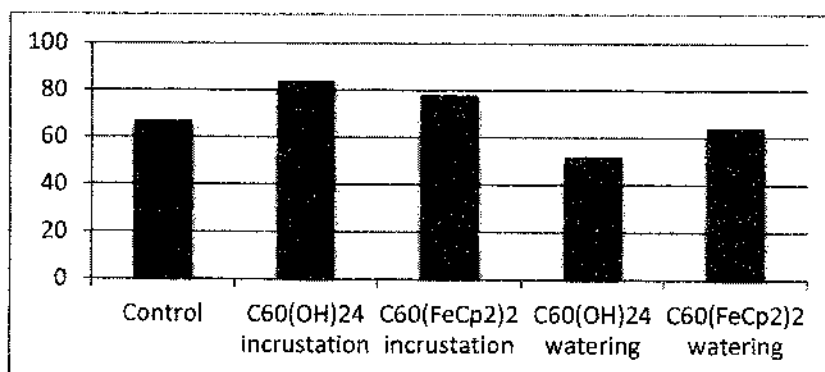


Fig. 2. Viability and energy of germination (%) *Leonurus cardiac* (L.) for the 12th day of ontogenesis

Whereas when using these components as a nutrient medium some oppression of viability and energy of germination in both cultures was

shown. Probably this result is caused by too high concentration of C_{60} derivatives and/or benzene.

Incrustation-induced stimulation influences also on morphometric parameters of *Brassica napus*. As shown at fig. 3 incrustation of seeds by $C_{60}(OH)_{24}$ accelerates the root growth and a little bit sprout growth, but $C_{60}(FeCp_2)_2$ incrustation does not influence on morphometric parameters.

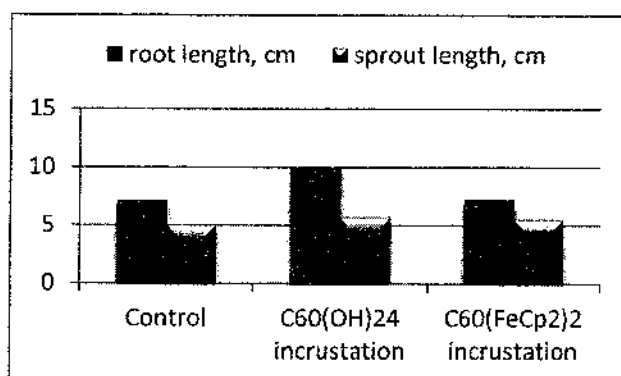


Fig. 3. Influence of C_{60} derivatives on morphometric parameters of *Brassica napus* (L.) for the 12th day of ontogenesis

It is proposed that the proliferation rate depends on the fulleride particle size. The possible mechanism of the proliferation acceleration consists in nonspecific endocytosis of fulleride and fullereneol nano-particles by cells. Due to relatively low reduction potentials ferrocenium cation that is suitable for intracellular biochemical process to take place. The fulleride nano-particle or the fullereneol molecule can be a catalyst of the intracellular regulatory systems and accelerates the cell proliferation.

This work is supported by the "Nanomaterials and Nanotechnology" subprogram of Belarus (grant No. 2.2.03) and "Convergence" program of Belarus (grant No. 3.2.06).

References

1. Ma H.L., Liang X.J. Fullerenes as unique nanopharmaceuticals for disease treatment // *Sci. China Chem.* 2010. Vol. 53, No. 11. Pp. 2233–2340.
2. Theriot C.A., Casey R.C., Moore V.C., et al. Dendro[C(60)]fullerene DF-1 provides radioprotection to radiosensitive mammalian cells // *Radiat. Environ. Biophys.* 2010. Vol. 49, No. 3. Pp. 437–445.
3. Bolskar R.D., Benedetto A.F., Husebo L.O., et al. First soluble M@C₆₀ derivatives provide enhanced access to metallofullerenes and permit In vivo evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ as a MRI contrast agent // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No. 18. Pp. 5471–5478.
4. Ali S.S., Hardt J.I., Quick K.L., et al. A biologically effective fullerene (C₆₀) derivative with superoxide dismutase mimetic properties // *Free Radic. Biol. Med.* 2004. Vol. 37, No. 8. Pp. 1191–1202.
5. Maeda-Mamiya R., Noiri E., Isobe H., et al. In vivo gene delivery by cationic tetraamino fullerene // *PNAS.* 2010. Vol. 107, No. 12. Pp. 5339–5344.
6. Kopf-Maier P., Kopf H., Neuse E.W. Ferricenium complexes: a new type of water-soluble antitumor agent // *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 1984. Vol. 108, No. 3. Pp. 336–340.
7. Guskos N., Soldatov A.G., Zolnierkiewicz G., et al. Spin dynamics and charge transfer in C₆₀-2ferrocene studied by electron spin resonance // *J. Noncryst. Solids* 2008. Vol. 354, No. 35–39. Pp. 4334–4337.
8. Soldatov A., Shpilevsky E., Goranov V., et al. The C₆₀(FeCp₂)₂-Based Cell Proliferation Accelerator // *J. Chem.* 2013. Vol. 2013. Article ID 840614. 4 pp., <http://dx.doi.org/10.1155/2013/840614>
9. Djordjevic A., Canadanovic-Brunet J., Vojinovic-Miloradov M., Bogdanovic G. Properties and hypothetical radical mechanism of fullereneol C₆₀(OH)₂₄ // *Oxi Commun.* 2005. Vol. 27, No. 6. Pp. 549–554.
10. Trajković S., Dobrić S., Jačević V., et al. Tissue protective effects of fullereneol C₆₀(OH)₂₄ and amifostine in irradiated rats // *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2007. Vol. 58, No. 1. Pp. 39–43.
11. Potkin V.I., Petkevich S.K., Shirokii V.L., Kurman P.V. // *Russian J. of General Chemistry* 2008. Vol. 78, No. 8. Pp. 1573–1576.
12. Djordjevic A., Vojinović-Miloradov M., Petranović N., et al. Catalytic

preparation and characterization of $C_{60}Br_{24}$ // Fullerene Sci Technol. 1998. Vol. 6, No 4. Pp. 689–694.

13. Agricultural seeds. Methods for determination of germination // State standard of Belarus. No. 12038–84.

**ВЛИЯНИЕ ИНКРУСТАЦИИ $C_{60}(OH)_{24}$ AND $C_{60}(FeCr_2)_2$
НА ВСХОЖЕСТЬ И РОСТ СЕМЯН
НА РАННИХ СТАДИЯХ ОНТОГЕНЕЗА**

**А.Г. Солдатов^{1,2}, Н.В. Пушкина³, Э.М. Шпилевский⁴,
А.Л. Пушкарчук², Е.А. Дикусар², С.А. Кутень³**

¹ГО «НИЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

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

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

⁴Институт ядерных проблем при БГУ, Минск, Беларусь

В работе изучалась биоактивность фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ и фуллерида $C_{60}(FeCr_2)_2$. В частности, было исследовано влияние нанокристаллов производных фуллерена на рост растений. Обнаружено, что при инкрустации фуллеренолом всхожесть семян рапса и пустыrnика сердечного по сравнению с контрольным опытом возрастает соответственно на 11 % и 16 %. Обсуждается влияние наночастиц $C_{60}(OH)_{24}$ $C_{60}(FeCr_2)_2$ на рост растений.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ
КОМПОЗИТА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-ФУЛЛЕРЕН C₆₀
ПРИ УФ ОБЛУЧЕНИИ**

**А.О. Поздняков^{1,2}, А.А. Богданов¹,
А.Л. Пушкарчук^{3,4}**

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021,
С.-Петербург, Россия, ao.pozd@mail.ioffe.ru, a.bogdanov@mail.ioffe.ru

²Институт проблем машиноведения РАН,
199178, С.-Петербург, Россия

³Институт физико-органической химии НАНБ,
Минск, Беларусь, alexp51@bk.ru

⁴Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) и УФ-Виз спектров поглощения исследованы вызываемые УФ облучением взаимодействия в системе полиметилметакрилат-фуллерен и проведено их сопоставление с изменениями характера кинетики деструкции композита. Проведено моделирование методом DFT комплексов, формирующихся в результате фотодеструкции.

Модельной системой исследования кинетики термодеструкции композитов полимер-наоуглерод является полиметилметакрилат (ПММА) [1]. В работе [2] было показано, что кинетика термодеструкции композиционной системы ПММА-C₆₀ после ультрафиолетового (УФ) облучения существенно отличается от кинетики деструкции чистого ПММА. Этот эффект интерпретирован как результат вызываемых УФ облучением сильных взаимодействий фуллерена с макромолекулами матрицы. В данной работе эти вопросы исследованы более детально методами ТДМС, УФ-Виз спектров поглощения и квантовой химии. Детали экспериментов описаны в работах [1-3].

На рис. 1 показаны спектры поглощения исходной пленки ПММА- C_{60} до УФ облучения (кривая 1) и спектры той же пленки после УФ облучения в течение различных интервалов времени.

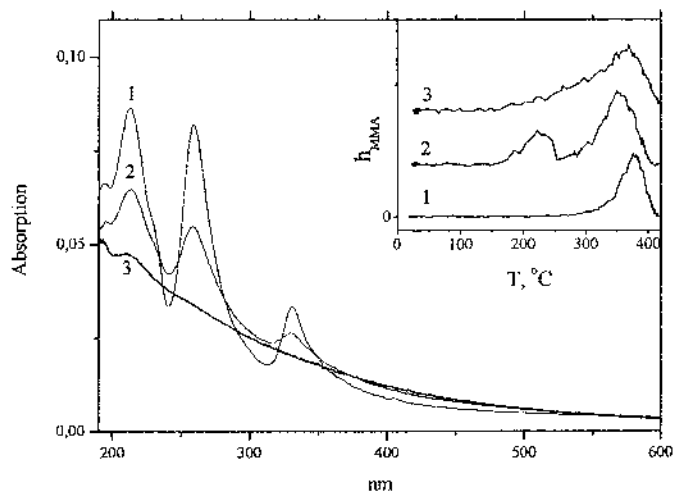


Рис 1. Спектры поглощения исходной пленки ПММА- C_{60} (кривая 1), этой пленки после УФ облучения в течение 3 и 8 минут (кривые 2 и 3 соответственно). Концентрация C_{60} в ПММА = 1.5 мас.%. Во вставке показаны ТД спектры мономера ММА для пленки чистого ПММА до УФ облучения (1) и пленки чистого ПММА (2) и пленки ПММА- C_{60} (3) после УФ облучения в течение 9 минут на воздухе. Скорость нагревания $\sim 2\text{K/c}$

Три сильных полосы в спектре поглощения исходной пленки с длинами волн 212,8, 259 и 331 нм соответствуют трем полосам поглощения C_{60} в гексане, обусловленным разрешенными переходами 211 нм (переход $8\ ^1T_{1u} - 1\ ^1A_g$), 256,6 нм ($6\ ^1T_{1u} - 1\ ^1A_g$), 328,4 нм ($3\ ^1T_{1u} - 1\ ^1A_g$) [4, 5].

Видно, что с ростом времени УФ облучения происходит постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения фуллерена C_{60} без изменения их формы (положение максимумов и полуширина полос). Эти данные говорят о том, что при увеличении УФ экспозиции сохраняет-

ся молекулярная дисперсность свободных (химически несвязанных) фуллеренов. В спектрах отсутствуют какие-либо следы, указывающие на сколь-нибудь значимую агрегацию, как это происходит при нагревании [5]. Уменьшение интенсивности полос поглощения фуллерена свидетельствует о том, что количество молекул свободного фуллерена с ростом УФ экспозиции падает практически до нуля. Это означает, что происходит постепенное химическое связывание молекул C_{60} . Учитывая малое содержание фуллерена в образцах и его молекулярно дисперсное состояние, среднее расстояние между молекулами C_{60} примерно в четыре раза превышает диаметр фуллерена. Отсюда можно сделать вывод, что C_{60} в основном связывается с макромолекулами ПММА, но возможно образование незначительного количества молекул димеров или малых олигомеров C_{60} .

Во вставке к рис. 1 показан характер десорбции мономера метилметакрилата (ММА) при плавном нагревании тонкого слоя чистого ПММА (кривая 1), слоя ПММА, подвергнутого УФ облучению (кривая 2) и тонкого слоя композита ПММА- C_{60} после УФ облучения в тех же условиях (кривая 3). Отметим, что ТД спектр слоя композита до УФ облучения (не показан) практически не отличается от ТД спектра исходного ПММА. Видно, что УФ воздействие на чистый ПММА приводит к возникновению хорошо разрешенной низкотемпературной стадии деструкции с температурой максимума ~ 230 °С (кривая 2), а УФ облучение композитной пленки ПММА- C_{60} в тех же условиях приводит к возникновению не имеющей четко разрешенного максимума низкотемпературной стадии в диапазоне $140\div 330$ °С. Эти результаты находятся в отличном согласии с данными работы [2]. Форма низкотемпературной стадии может указывать на наличие ряда перекрывающихся ТД стадий, обусловленных различными состояниями связывания C_{60} с макромолекулами.

Для описания различных состояний связывания молекул фуллерена с возникающими в результате УФ воздействия дефектов макромолекул ПММА нами применены квантово-химические подходы.

В качестве основной структуры моделирующей ПММА в работе использованы два звена ММА, представляющие собой две молекулы

метилметакрилата (2ММА) с насыщенными атомами водорода краевыми оборванными связями димера.

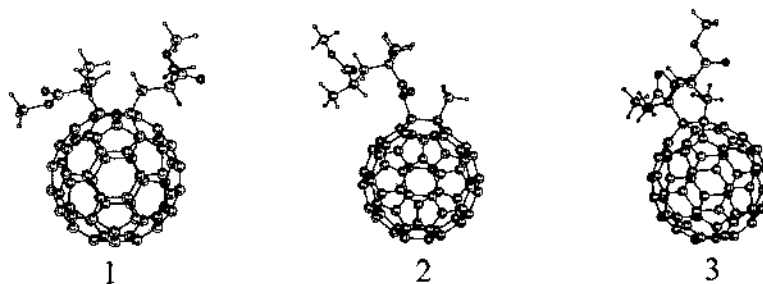


Рис. 2. Комплексы 2ММА- C_{60} , формирующиеся в результате фотодеструкции после расчета методом DFT

Геометрия структур 2ММА была оптимизирована в рамках метода молекулярной механики. В рамках метода DFT проведены расчеты трех основных [6] комплексов композиционной системы 2ММА- C_{60} с полной оптимизацией геометрической структуры (см. рис. 2): комплексы образующиеся при 1) гомолитическом разрыве углерод-углеродной связи основной цепи по закону случая, 2) при фотолизе боковых эфирных групп, 3) при отщеплении боковых метильных групп. Геометрическая структура комплексов рассчитывалась по программе Gamess/Firefly [7] в приближении DFT/B3LYP/3-21G с оптимизацией геометрических параметров комплекса. Результаты расчета приведены на рис. 2. Результаты расчета разности полной энергии, E_{tot} , для данного комплекса и комплекса 2 (с наименьшей E_{tot} и, соответственно, с $\Delta E=0$ эВ) равны: для комплекса 1 – 0.86 эВ, для комплекса 3 – 0.62 эВ.

Таким образом, наиболее предпочтительным является комплекс 2, который формируется при фотолизе боковых эфирных групп. Возможность формирования двух оставшихся комплексов менее предпочтительна и их формирование в процессе облучения практически равновероятно. Более детальное понимание тонкой структуры спек-

тров деструкции и их теоретическая интерпретация является предметом дальнейших исследований.

Благодарности

А.О. Поздняков благодарит программу ОФН РАН "Физика Новых Материалов и Структур" за поддержку работы. А. Л. Пушкарчук благодарит "ГПНИ «Конвергенция», задание 3.2.08 за финансовую поддержку. Для расчетов использовались вычислительные ресурсы объединенного вычислительного кластера ИТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Литература

1. Pozdnyakov A.O. Thermal Decomposition Mass-Spectra of Polymer-Fullerene C₆₀ Systems, //J. of Macromolecular Science. Part B: Physics 2013. Vol. 52(11). P. 1511.
2. Поздняков О.Ф., Попов Е.О., Поздняков А.О.// Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, вып. 23. С. 19.
3. Bogdanov A.A., Voznyakovskii A.P., Pozdnyakov A.O. UV-Vis Diagnostics of the PMMA-C₆₀ composite system and the kinetics of its thermal decomposition // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. Vol. 5(1). P. 62.
4. Leach S., Vervloet M., Despres A., et al. Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀ // Chem. Phys. 1992. Vol. 160(3). P. 451.
5. Pavlovich V. S., Shpilevsky E. M. Absorption and fluorescence spectra of C₆₀ fullerene concentrated solutions in hexane and polystyrene at 77-300 K // J. of Applied Spectroscopy. 2010. Vol. 77(3). P. 335.
6. Renby and Rabek J. Photodegradation, Photooxidation, and Photostabilization of Polymers. John Wiley & Sons Ltd, New York (1975), 590.
7. Alex A. Granovsky, Firefly version 8.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF THE INTERACTION OF THE COMPONENTS IN THE POLYMETHYL-METHACRYLATE-FULLERENE C₆₀ COMPOSITE SUBJECTED TO UV IRRADIATION

**A.O. Pozdnyakov^{1,2}, A.A. Bogdanov¹,
A.L. Pushkarchuk^{3,4}.**

¹A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, RAS,
Sankt-Petersburg, Russia

²Institute of the Problems in Mechanical Engineering,
Sankt-Petersburg, Russia

³Institute of Physical – Organic Chemistry NASB,
Minsk, Belarus

⁴Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

UV induced interactions in the polymethylmethacrylate-fullerene C₆₀ composites and their role in thermal decomposition pattern of the composite have been studied by means of thermal desorption mass-spectrometry, UV-Vis spectra and quantum chemistry.

**СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ NV ЦЕНТРА
В АЛМАЗЕ С АТОМОМ ^{13}C , РАСПОЛОЖЕННЫМ
НА ОСИ ЦЕНТРА: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT**

**А.Л. Пушкарчук^{1,3}, А.П. Низовцев², С.Я. Килин²,
С.А. Кутень³, В.А. Пушкарчук⁴**

¹Институт физико-органической химии НАНБ,
Минск, Беларусь, alexp51@bk.ru

²Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ, Минск,
Беларусь, kilin@dragon.bas-net.by, apniz@ifanbel.bas-net.by

³Институт Ядерных Проблем Белорусского Государственного
университета, Минск, Беларусь, kuten@inp.bsu.by

⁴БГУИР, Минск, Беларусь, vadim@nv-center.com

Впервые в рамках метода DFT рассчитаны характеристики сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между центром окраски «азот-вакансия» (NV центром) в алмазе и ближайшим к вакансии атомом ^{13}C , расположенным на оси NV центра. Показано, что для такой системы спектр оптически детектируемого резонанса (ОДМР) имеет характерный вид и состоит из трех пар линий, расщепленных в нулевом магнитном поле на характерную для данной системы величину 187,4 кГц.

Возможность создавать, контролировать и считывать когерентность многоспиновых систем в твердых телах принципиально важна для создания устройств квантовой обработки информации, квантовой магнитометрии, метрологии и т.п. Особенно перспективными для этих целей являются [1] системы электронных и ядерных спинов в алмазе, где электронный спин $S=1$ центра окраски «азот-вакансия» (NV-центра) сверхтонко взаимодействует с соседними ядерными спинами $I^{(C)}=1/2$ изотопических атомов ^{13}C , распределенных случайно в решетке алмаза и замещающих бесспиновые атомы ^{12}C с вероятностью 1.1%. К настоящему времени хорошо отработана техника создания заданного спинового состояния *одиночных* спиновых комплексов NV- ^{13}C и когерентного манипулирования их состоянием для осуществления одно- и двухкубитных операций [1-3], причем это оказывается воз-

возможным и в случаях, когда атом ^{13}C достаточно удален от NV центра [4,5]. Анализ показывает [6], что в общем случае сверхтонкое взаимодействие (СТВ) в системах NV- ^{13}C описывается недиагональной матрицей A_{KL} , причем именно недиагональные ее элементы инициируют перевороты ядерного спина атома ^{13}C между состояниями с проекциями спина $+1/2$ и $-1/2$ на ось NV центра. Такая стохастическая динамика, нарушающая когерентность в двухспиновой системе, отсутствует в тех уникальных случаях, когда атом ^{13}C расположен на оси NV центра. Экспериментально такие чрезвычайно важные «осевые» системы NV- ^{13}C пока не наблюдались. Настоящая работа и посвящена выяснению их спиновых характеристик на основе моделирования пассивированного водородом углеродного кластера $\text{C}_{291}\text{NVH}_{172}$, в котором имеется три «осевых» позиции атома ^{13}C (см. рис 1а, где эти позиции указаны стрелками и обозначены номерами 8, 9 и 10), из которых наибольший интерес представляет позиция 9, являющаяся наиболее близкой к вакансии NV центра и расположенная внутри кластера.

Расчет матрицы СТВ для искомой «осевой» спиновой системы NV- $^{13}\text{C}(9)$ был выполнен с использованием теории функционала плотности (DFT) с оптимизацией геометрических параметров отрицательно заряженного кластера со спином $S=1$ с использованием функционала B3LYP1 и базиса MINI/3-21G, а также программных пакетов PC GAMESS (US) и ORCA. Рассчитанная матрица $A^{(C9)}$ для позиции 9 атома ^{13}C была почти диагональной с элементами $A_{XX}^{(C9)} = -0.2705$ МГц, $A_{YY}^{(C9)} = -0.2707$ МГц, $A_{ZZ}^{(C9)} = 0.1874$ МГц. Энергетические уровни такой системы NV- $^{13}\text{C}(9)$ в магнитном поле $B=50$ гаусс, направленном по оси NV центра, рассчитанные диагонализацией ее стандартного спин-гамильтониана, учитывающего также ядерный спин $I^{(N)}=1$ атома азота ^{14}N и его СТВ с электронным спином ^{14}NV центра [6], показаны в правой части рисунка 1с. В этом случае СТВ расщепления δ состояний, принадлежащих подуровню $m_S=0$ NV центра, обусловлены зеемановским взаимодействием ядерного спина ^{13}C с внешним магнитным полем B и $\delta = \gamma_n^{(C)} B$ ($\gamma_n^{(C)} = 1.071$ кГц/гаусс - гиромагнитное отношение для ядерного спина ^{13}C).

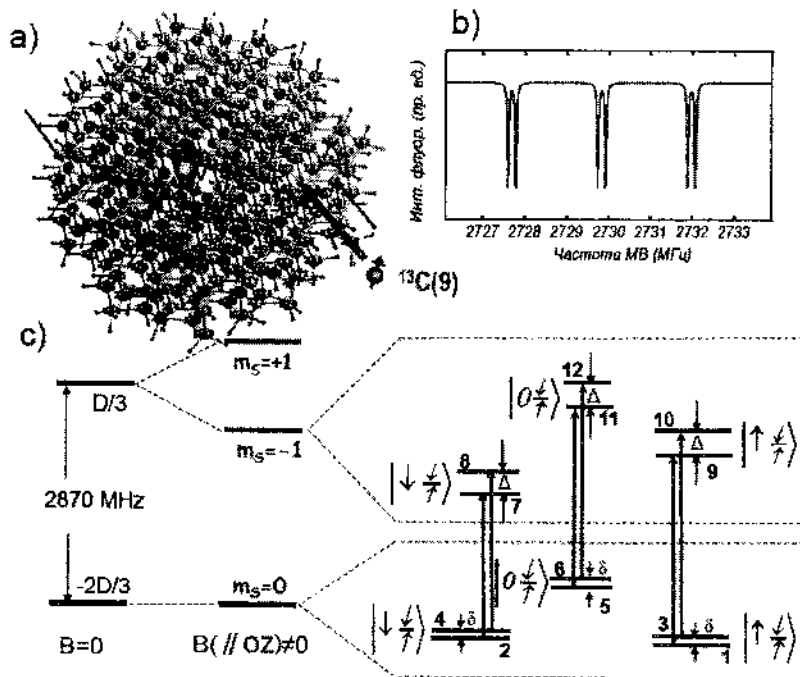


Рис. 1. а) Схематическое изображение кластера $C_{291}NVH_{172}$, в котором позиции атомов углерода ^{13}C под номерами 8, 9 и 10, указанные стрелками, расположены на оси NV центра. б) Рассчитанный спектр ОДМР системы NV- $^{13}C(9)$. в) Энергетические уровни и спиновые состояния системы NV- $^{13}C(9)$ для состояний $m_s=0$ и $m_s=-1$ и возможные переходы между ними

В свою очередь, расщепление $\Delta = \Delta^{(0)} + \gamma_n^{(C)} B$ подуровней СТВ состояний с $m_s = -1$ содержит дополнительный вклад $\Delta^{(0)} = 187.38$ кГц, который обусловлен расщеплением в нулевом магнитном поле состояний $m_s = \pm 1$ центра под действием СТВ с ядерным спином атома $^{13}C(9)$. Рассчитанные собственные спиновые волновые функции $|\Psi_\alpha\rangle$,

соответствующие указанным энергетическим уровням, были в этом специальном случае чистыми состояниями типа $|m_S = 0, m_I^{(N)}, m_I^{(C)}\rangle$ или $|m_S = -1, m_I^{(N)}, m_I^{(C)}\rangle$ с определенными значениями проекций $m_I^{(N)}, m_I^{(C)}$ ядерных спинов атомов ^{14}N и ^{13}C на ось симметрии NV центра и именно эти состояния показаны на рисунке 1с с помощью стрелок, из которых прямые стрелки $\uparrow\downarrow$ или 0 соответствуют проекциям $m_I^{(N)} = +1, -1$ и 0 ядерного спина атома ^{14}N , а наклонные стрелки $\uparrow\downarrow$ указывают проекции $m_I^{(C)} = 1/2, -1/2$ ядерного спина атома ^{13}C . Вертикальные линии на рис. 1, с показывают шесть разрешенных ЭПР переходов, дающих шесть линий в спектре оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) трехспиновой системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}(9)$, который был рассчитан на основе полученных собственных энергий и собственных спиновых состояний системы и показан на рис. 1, б. Единственным подгоночным параметром при получении рис. 1, б была полуширина лоренцианов, которая была взята равной $\Gamma = 10$ кГц. Из рис. 1, б видно, что для этой специфической спиновой системы $^{14}\text{NV}-^{13}\text{C}(9)$ спектр ОДМР состоит из трех пар линий, разность частот которых равна величине СТВ расщепления в нулевом поле $\Delta^{(0)} = 187,4$ кГц. Поскольку величина $\Delta^{(0)}$ является характерной для данной системы $\text{NV}-^{13}\text{C}(9)$, то экспериментальное наблюдение спектра ОДМР вида 1б с таким расщеплением должно служить доказательством того, что изучаемая спиновая система является искомой системой, в которой атом ^{13}C лежит на оси NV центра в ближайшей к нему позиции.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция», задание 3.1.02. Для расчетов использовались вычислительные ресурсы объединенного вычислительного кластера НТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Литература

1. Jelezko F. and Wrachtrup J. NV defect centres in diamond: a review // *Phys. Status Solidi A*. 2006. Vol. 203. P. 3207.
2. Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P., Jelezko F., Wrachtrup J. and Hollenberg L.C.L. The nitrogen-vacancy color centre in diamond // *Physics Reports*. 2013. Vol. 528. Pp. 1-45.
3. Dobrovitski V.V., Fuchs G.D., Falk A.L., Santori C. and Awschalom D.D. Quantum control over Single Spins in Diamond // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2013. Vol. 4. Pp. 23–50.
4. Smeltzer B., Childress L., and Gali A. ^{13}C hyperfine interactions in the nitrogen-vacancy centre in diamond // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 025021.
5. Dréau A., Maze J.R., Lesik M., Roch J.F., and Jacques V. High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby ^{13}C nuclear spins in diamond // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. P. 134107.
6. Nizovtsev A.P., Kilin S.Ya., Pushkarchuk A.L., Pushkarchuk V.A., and Jelezko F. Theoretical study of hyperfine interactions and optically detected magnetic resonance spectra by simulation of the $\text{C}_{291}[\text{NV}]\text{H}_{172}$ diamond cluster hosting NV center // *New. J. Phys.* 2014. Accepted for publication 27 June 2014.

**HYPERFINE INTERACTION BETWEEN
THE NV CENTER IN DIAMOND AND THE ^{13}C ATOM,
DISPOSED ON THE NV AXIS: DFT SIMULATION**

**A.L. Pushkarchuk^{1,3}, A.P. Nizovtsev², S.Ya. Kilin²,
S.A. Kuten³, V.A. Pushkarchuk⁴**

¹Institute of Physical – Organic Chemistry NASB, Minsk, Belarus

²Stepanov Institute of Physics NASB, Minsk, Belarus

³Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

⁴Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

Single NV centers in diamond coupled to neighboring ^{13}C nuclear spins are promising candidates for room-temperature applications in quantum information processing, quantum sensing and metrology. Here we report on a density functional theory simulation of hyperfine coupling of the electronic spin of the NV center to specific individual ^{13}C nuclear spin disposed on the NV center symmetry axis in the H-terminated $\text{C}_{291}[\text{NV}]\text{H}_{172}$ cluster hosting the NV center. For a first time we calculate the characteristic optically detected magnetic resonance spectrum of the NV- ^{13}C spin system as having three pairs of lines split by 187,4 kHz.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ
ИМПРЕГНИРОВАНИЯ**

И.П. Мельникова, С.В. Веселухина, А.В. Лясникова
Саратовский государственный технический университет
имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия
wswetaw90@mail.ru

Рассмотрены способы получения наноструктурированных биосовместимых покрытий на медицинских имплантатах. Показана возможность наноструктурирования плазмонапыленных покрытий путем введения наночастиц в их пористую структуру при пропитке непосредственно покрытий или частиц перед их напылением.

В развитых странах мира наноматериалы и нанотехнологии используются во всех значимых областях человеческой деятельности. Электроплазменное напыление считается одним из наиболее изученных и перспективных способов нанесения композиционных покрытий [1].

Повышение функциональных характеристик плазмонапыленных керамических покрытий методом их наноструктурирования позволит улучшить качество изделий машино- и приборостроения, радиоэлектроники. Кроме того, при наличии антимикробного эффекта возможно применение этих покрытий в медицине.

В плазмонапыленные покрытия, обладающие определенными структурно-морфологическими характеристиками, с помощью специальной технологии можно внедрять активные наноматериалы, способствующие значительному улучшению эксплуатационных характеристик покрытий. Разработка этих технологий является актуальной для науки и практики.

В настоящее время возрастает интерес к применению керамического электроплазменного покрытия из гидроксипатита (ГА)

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. ГА является основным неорганическим компонентом костной и зубной ткани человека и животных, чем обусловлена возможность его применения в репаративной медицине [2, 3].

Основным недостатком покрытий из гидроксиапатита является низкая механическая прочность [2]. Известно, что введение нанокристаллического бемита (5...30 %) в порошки корунда и глинозема приводит к снижению скорости роста зерен керамики, повышению трещиностойкости материала до 25 % и прочности при изгибе [4]. Широко применяются гидроксиды алюминия в триботехнике, для создания абразивных, шлифовальных материалов и антисептических зубных паст, адсорбции вредных веществ из стоков сельскохозяйственных производств, создания покрытий [5].

Механизм антибактериальных свойств бемита с химической формулой $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, состоящего из двух кислородных (внутренних) и двух гидроксильных (внешних) слоев с атомами алюминия в пустотах, заключается в наличии большого числа гидроксильных групп, которые в водных растворах заряжаются положительно и активно сорбируют отрицательно заряженные бактерии и вирусы [6].

Опираясь на вышеизложенные факты, мы ожидаем появления антибактериального эффекта, который ранее отсутствовал, в биосовместимых плазмонапыленных модифицированных бемитом покрытиях.

Нанокристаллический бемит используется в повязках «ЛОКУС», используемых при лечении воспалительных процессов, возникающих при ожогах, ранениях, появлении пролежней, трофических язв и т.д. Введение бемита позволяет сокращать сроки лечения в среднем с 28 до 16 дней [7].

В связи с этим было бы интересно исследовать возможность применения наноструктурного бемита для повышения комплекса физико-технических характеристик электроплазменных керамических покрытий. Ранее введение наноструктурного бемита в электроплазменные покрытия не производилось.

Плазмонапыленные керамические покрытия имплантатов должны обладать развитой морфологией поверхности и открытой пористостью (при общей пористости 35...50 %) с обязательным

наличием пор размером 100...200 мкм [8, 9]. Когда размер пор керамики превышает 100 мкм, костная ткань будет расти через взаимосвязанные поровые каналы [1].

Известно, что размер пор пористой структуры, в соответствии с формулой Козени, связан с размерами частиц, из которых он состоит, и пористостью каркаса. Для получения необходимой пористой структуры в настоящее время используется порошок ГА с размером частиц 40...100 мкм [10]. Мы предположили, что крупные частицы ГА, полученные химическим синтезом, содержат поры. Использование капиллярных явлений взаимосвязанных пор между частицами покрытий и пор внутри частиц ГА позволяет производить их наноструктурирование путем импрегнирования суспензиями на основе наноструктурных материалов. Нами разработано два способа введения нанокристаллического порошка гидроксида алюминия в плазмонапыленные покрытия. В одном из них частицы $AlO(OH)$ вводятся методом импрегнирования непосредственно в плазмонапыленное покрытие, в другом – в частицы ГА перед напылением.

Образцы для исследований изготавливали из титана марки ВТ1-0, в качестве подслоя использовали порошок титана марки ПТС с размером частиц ~100 мкм, внешние слои покрытий формировали на основе кальций-фосфатной керамики. Использовали порошок ГА с размером частиц 40...100 мкм, синтезированный химическим способом, фракционирование которого выполняли с применением сит.

Для наноструктурирования обоими способами использовали суспензии на основе порошка бемита и дистиллированной воды или бемита и 5 % раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ) полиэтиленгликоль ПЭГ-400 в дистиллированной воде. Подготовленные суспензии подвергали ультразвуковой обработке (УЗ) в ванне ПСБ-ГАЛС при частоте 18 кГц в течение 10 мин. Количество составляющих суспензии определялось из расчета на 10 мл дистиллированной воды 1 г порошка бемита.

Первый метод заключается в импрегнировании сформированных ГА покрытий погружением в суспензии на основе бемита и дистиллированной воды (образец 1.1), бемита и 5 % раствора ПЭГ-400 (образцы 1.2, 1.3). Образец 1.3 подвергали УЗ обработке в течение 2 мин.

Во втором способе полученные суспензии добавляли в порошок ГА и тщательно перемешивали (образцы 2.1, 2.2). Образец 2.2 подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 минут. Полученные две суспензии на основе порошка ГА сушили на воздухе в течение суток, после чего в муфельной печи при температуре 200 °С в течение 1 ч. Полученные порошки использовали для формирования электроплазменных покрытий.

Был выполнен лазерный микроспектральный анализ с поверхности покрытий, импрегнированных двумя способами (рис. 1).

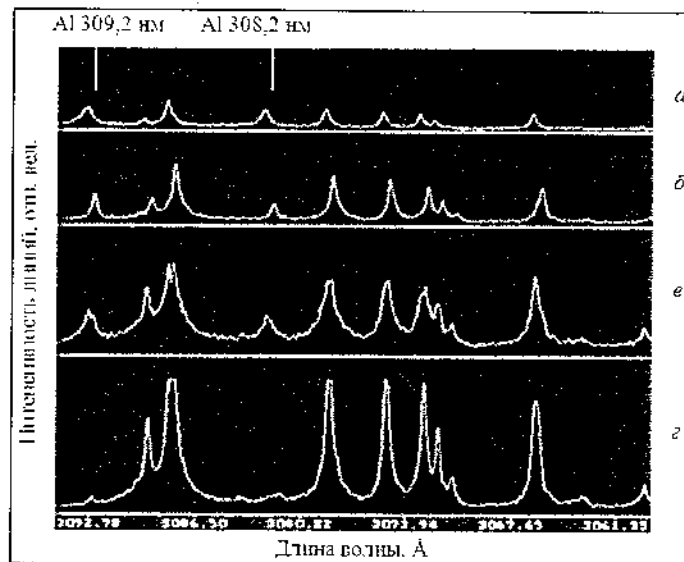


Рис. 1. Спектр лазерного микроспектрального анализа покрытия ГА на титановом подслое, насыщенном бемитом: *a* – импрегнирование суспензией бемита в дистиллированной воде; *б* – импрегнирование суспензией бемита в 5 %-м растворе ПЭГ в дистиллированной воде; *в* – импрегнирование в ультразвуковой ванне и суспензии бемита в 5 %-м растворе ПЭГ в дистиллированной воде; *г* – спектр титана

Характер распределения линий отражения идентичен. В спектрах обнаружены линии Al, что свидетельствует о наличии бемита. При этом в покрытиях, импрегнированных с использованием УЗ и ПЭГ присутствуют линии от подложки из титанового порошка,

которые наиболее интенсивны при воздействии УЗ (рис. 1). Это может быть связано с более равномерным распределением частиц бемита в покрытии и появлением открытых поровых каналов, наличие которых необходимо в биосовместимом покрытии.

Распределение бемита по толщине покрытия, согласно результатам лазерного микроспектрального анализа, приведенного в работе [11], более равномерно при электроплазменном напылении покрытия из предварительно импрегнированных частиц порошка ГА (второй метод).

Адгезия плазмонапыленных ГА покрытий из порошков ГА, модифицированных бемитом перед напылением показана в табл. 1. Модифицирование структуры покрытия наночастицами бемита приводит к повышению адгезии (табл. 1).

Таблица 1

Адгезия плазмонапыленных ГА покрытий из порошков ГА, модифицированных АЮ(ОН) перед напылением

Объект пропитки	Пропитывающее вещество	Обработка УЗ (2 мин) при пропитке	Прочность на сдвиг, $\sigma_{сдв}$, МПа
ГА (40...90 мкм)	без обработки	–	8,4
ГА порошок	Суспензия АЮ(ОН) в $H_2O_{дист}$	–	16,8
	Суспензия АЮ(ОН) в 5 % растворе ПЭГ-400	–	17,1
	в $H_2O_{дист}$	+	17,6

Показано, что использование капиллярных явлений взаимосвязанных пор электроплазменных покрытий позволяет производить их наноструктурирование путем импрегнирования суспензиями на основе наноструктурных материалов. Процесс импрегнирования целесообразно проводить с использованием ПАВ ПЭГ-400 и ультразвуковой обработки.

Показана возможность наноструктурирования электроплазменных покрытий путем введения наночастиц в их пористую структуру при импрегнировании непосредственно покрытий или частиц перед их напылением.

Установлено, что введение в поры и поровые каналы порошка ГА наноструктурного бемита в виде суспензий на его основе с добавками ПАВ и УЗ-обработкой способствует наилучшему наноструктурированию плазмонапыленных керамических покрытий с увеличением адгезии более чем в 2 раза.

Литература

1. Ходоренко В.Н. Биосовместимые пористые проницаемые материалы / В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, В.Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск, 2001. – С. 9.
2. Лясникова А.В. Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение / А.В. Лясникова, А.В. Лепилин, Н.В. Бекренев, Д.С. Дмитриенко. Саратов: СГТУ, 2006. – 254 с.
3. Карпов А.В. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики / А.В. Карпов, В.П. Шахов. Томск: СТГ, 2001, 480 с.
4. Галиновский А.Л., Муляр С.Г., Судник Л.В. // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2013. – №11(644). С. 64-69.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
6. Пат. RU 2424825 С2 от 10.01.2011 г.
7. Пат. RU 2424825 С2 Гелеобразное покрытие из эластичного пенополиуретана для закрытия ран различной этиологии / Литинский М.А., Куранов А.А., Мальков А.В., Афонин А.В., заявл. 02.07.2009 г., опубл. 10.01.2011 г.
8. Muralithran G., Ramesh S. The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite // *Ceramics Int.* – 2000. – Vol. 26. Pp. 221–230.

9. LeGeros R. Z. Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 2002. – Vol. 395. Pp. 81–98.

10. Лясникова А.В., Мельникова И. П., Гришина И.П. / *Вестник СГТУ*, 2011, №1(53). Вып. 2. С. 21–25.

11. Melnikova I.P., Lyasnikova A.V., Lyasnikov V.N. Physical Bases of Formation of Nanostructured Biocompatible Coatings on Medical Implants // *Russian Physics J*. 2014. Vol. 56, No. 10. Pp. 1190–1197.

FORMATION OF NANOSTRUCTURED CERAMIC COATINGS BY IMPREGNATION METHODS

I. Melnikova, S. Veselukhina, A. Lyasnikova

Yu. A. Gagarin Saratov State Technical University,
Saratov, Russia

Methods of obtaining nanostructured biocompatible coatings on medical implants are considered. The possibility is demonstrated of nanostructuring plasma-sprayed coatings by introducing nanoparticles into their porous structure by direct impregnation of the coatings or of the particles themselves before spraying.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОГО ВЕЩЕСТВА
В ПРОЦЕССЕ ИМПРЕГНАЦИИ ПОРИСТОГО
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ**

В.М. Таран¹, А.В. Лясникова¹, О.А. Маркелова¹, О.А. Дударева¹

¹ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический
университет имени Ю.А. Гагарина», г. Саратов, Россия

kafbma2011@yandex.ru

Представлен способ интенсификации введения лекарственного вещества в пористое плазмонапыленное покрытие эндопротезов, а также описана математическая модель и компьютерная программа для расчета времени импрегнации.

Одним из направлений повышения биосовместимости внутрикостных эндопротезов является создание на их поверхности пористого биоактивного покрытия. Покрытия, обладающие заданными морфологическими и физико-химическими характеристиками, формируют с помощью технологии плазменного напыления. Формирование плазмонапыленных покрытий осуществляется путем создания потока ускоренных и нагретых до высокой температуры частиц и укладки их на поверхность основы (рис. 1, *а*) [1].

Пористое покрытие эндопротеза представляет собой сложную геометрическую структуру, включающую твердый каркас, пустоты (поры) и капиллярные каналы (как правило, наноразмеров), соединяющие поры между собой (рис. 1, *б, в*).

Известна технология [2], при которой перед установкой эндопротеза в организм человека, пористое покрытие насыщается жидким лекарственным веществом. После установки эндопротеза лекарственное вещество должно с определенной скоростью в течение прогнозируемого времени, поступать в зону контакта живой ткани с поверхностью эндопротеза.

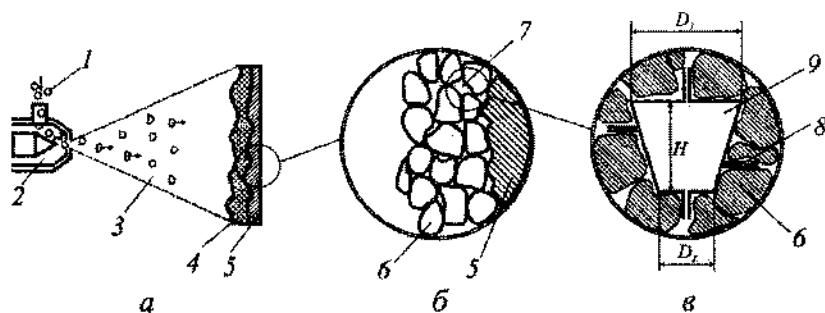


Рис. 1. Схема формирования плазмонапыленного покрытия (а, б) и модельное представление пор сформированного покрытия (в): 1 – частицы напыляемого порошка; 2 – плазмотрон; 3 – плазменная струя; 4 – напыленное покрытие; 5 – подложка; 6 – частицы покрытия; 7 – макropоры; 8 – наноканалы; 9 – модельное представление поры; D_1 – диаметр большого основания; D_2 – диаметр малого основания; H – высота усеченного конуса

Основным механизмом, благодаря которому осуществляется перемещение жидкости в пористой структуре, является механизм, обусловленный капиллярными силами. При этом процесс заполнения пор покрытия жидким веществом является медленным, что снижает производительность труда.

Авторами предлагается способ интенсификации процесса заполнения пористой структуры жидкостью за счет периодических ударных воздействий на эндопротез, погруженный в емкость с жидким лекарственным веществом (рис. 2, а).

Для анализа явлений, связанных с процессами перемещения жидкости в пористых структурах покрытия, целесообразно прибегнуть к модельному представлению рассматриваемых структур и процессов.

Для рассмотрения процесса заполнения модельной поры жидкостью предположим, что пора является емкостью в форме усеченного конуса с площадью поперечного сечения $S=S(h)$, где h – уровень жидкости в емкости (рис. 2, б). В емкости имеется отверстие площадью ω_1 для ввода жидкости в емкость и отверстие площадью ω_2 для ввода жидкости из емкости.

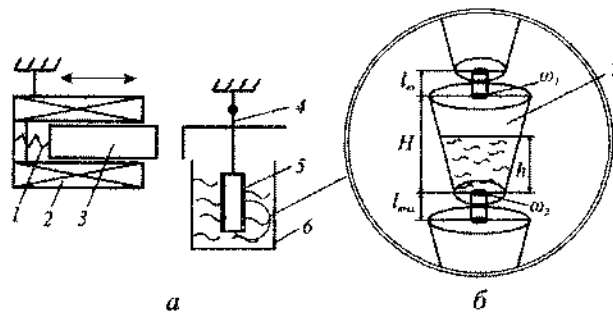


Рис. 2. Устройство для заполнения пор покрытия жидким лекарственным веществом (а) и модель гидравлического канала (б); 1 – пружина; 2 – электромагнит; 3 – ударное устройство; 4 – подвеска эндопротеза; 5 – эндопротез; 6 – емкость с жидким лекарством; 7 – модель гидравлического канала; h – уровень жидкости в поре; $l_{вх}$, $l_{вых}$, ω_1 , ω_2 – длина и площади входных и выходных капиллярных каналов

В реальной структуре покрытия поры могут соединяться друг с другом множеством наноканалов. В модельном представлении все наноканалы единичной поры объединяются в два канала с суммарными геометрическими размерами. Через один канал происходит ввод жидкости в поры, а через другой – вывод.

Изменение объема жидкости в единичной поре за время Δt можно определить по формуле 1.

$$\Delta V = (\omega_1 v_1 - \omega_2 v_2) \Delta t, \quad (1)$$

где ΔV – объем жидкости в поре; ω_1 , ω_2 – площадь отверстий, через которые жидкость вводится в пору и удаляется из нее; v_1 , v_2 – скорости движения жидкости в каналах ввода и вывода жидкости; Δt – интервал времени, за которое происходит изменения объема жидкости в поре (ΔV).

Изменения объема жидкости в поре ΔV можно вычислить и другим способом:

$$\Delta V = S(h) \Delta h, \quad (2)$$

где $S(h)$ – площадь поперечного сечения усеченного конуса на уровне h ; Δh – изменение уровня жидкостью в поре за интервал времени Δt .

Приравнявая друг другу выражения (1) и (2) получим следующее:

$$S(h)\Delta h = (\omega_1 v_1 - \omega_2 v_2)\Delta t \quad (3)$$

По известным математическим зависимостям определяем площадь сечения усеченного конуса, площадь отверстий капиллярных наноканалов.

Скорость движения жидкости в капиллярных каналах при ударных воздействиях на эндопротез может быть рассчитана по формуле:

$$v = \sqrt{2\Delta p / \rho} \quad (4)$$

где ρ – плотность жидкости; $\Delta p = \Delta p_{\text{кан}} + \Delta p_{\text{уд}}$ перепад давления в капиллярном канале при ударном воздействии; $\Delta p_{\text{кан}}$ – перепад давления обусловленный капиллярными явлениями; $\Delta p_{\text{уд}}$ – перепад давления, обусловленный ударным воздействием.

Из известных физических и математических зависимостей определим перепада давления в капилляре $\Delta p_{\text{кан}}$:

$$\Delta p_{\text{кан}} = \frac{\sigma}{r_m}; \quad r_m = \frac{2\sigma}{\rho g l} \quad (5)$$

где g – ускорение свободного падения; l – длина капилляра; σ – сила поверхностного натяжения жидкости; r_m – радиус мениска жидкости в капиллярном канале.

Во время удара (рис. 2, а) имеет место перераспределения энергии между соударяющимися телами, т.е. между ударным механизмом и эндопротезом, закрепленным на подвесе. Будем предполагать, что в нашем случае происходит центральный абсолютный упругий удар. В этом случае скорость, приобретенная системой соприкасающихся тел, будет определяться выражением:

$$v_{\Sigma} = \frac{m_1 v_1}{m_1 + m_2}, \quad (6)$$

где v_{Σ} – скорость соприкасающихся тел во время удара; v_1 – скорость ударного устройства; m_1 – масса ударного устройства; m_2 – масса эндопротеза и подвески, на которой он закреплен.

Повышение давления при гидравлическом ударе вычисляется по уравнению Н.Е. Жуковского:

$$\Delta p = \rho c v_{\Sigma}, \quad (7)$$

где c – скорость распространения ударной волны, для жестких стенок капилляра равна скорости звука в жидкости.

Подставляя в формулу (3) численные значения, рассчитанные по выражениям (4–7) и задаваясь значением величины Δt можно определить изменение уровня жидкости в поре Δh за время Δt .

Будем исходить из предпосылок о том, что геометрические размеры модельных фигур пор и капилляров являются случайными величинами, изменяющимися в определенных пределах по нормальному закону распределения. Усредненные значения параметров пор и капилляров определяются методом Монте-Карло путем «розыгрыша» на ЭВМ случайных значений этих параметров [3].

Для облегчения процесса статистического моделирования на основе показанных алгоритмов была разработана компьютерная программа «*SSTU Coating*».

Алгоритм работы программы «*SSTU Coating*» следующий: вводятся значения максимального диаметра пор покрытия, толщины покрытия и плотность лекарственного вещества. Основываясь на полученной информации, программа генерирует случайные значения радиусов макро-, микропор и наноканалов, составляющих плазмонапыленное покрытие, а так же значения, необходимые для математически расчетов поведения жидкого вещества в пористых покрытиях. Производится расчет скорости введения жидкости из поры по наноканалам и скорости выхода жидкости из поры, по разработанным математическим моделям. В результате работы программы на экран выводится информация о времени заполнения жидким веществом пор покрытия.

Разработанная математическая модель импрегнации пористых покрытий эндопротезов позволяет спрогнозировать время необходимое для заполнения покрытий жидким лекарственным веществом. Результаты расчетов в программе «*SSTU Coating*», созданной на основе представленных математических моделей,

используются для корректировки режимов введения жидких веществ в пористые покрытия, что приводит к значительному улучшению качества имплантатов и уменьшению количества отторжений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук МД-462.2014.8 и кандидатов наук МК-457.2014.8.

Литература

1. Прогасова Н.В., Таран В.М., Лясникова А.В. и др. Технологическое обеспечение качества плазменных покрытий на основе применения комбинированных физико-технических методов активации поверхности. – М.: Спецкнига, 2012. – 350 с.

2. Лясникова А.В., Дударева О.А. Технология создания многофункциональных композиционных покрытий / А.В. Лясникова, О.А. Дударева. – М.: Спецкнига, 2012. – 301 с.

3. Математическое моделирование процесса импрегнации пористых покрытий эндопротезов / В.М. Таран, А.В. Лясникова, О.А. Маркелова и др. // Ученые записки Тамбовского регионального отделения Российского союза молодых ученых. Вып. 2. Перспективы развития научного знания в XXI веке: Материалы II Всерос. науч.-практ. конф. Тамбов, 2014. С. 275–279.

MODELING OF MOTION THE LIQUID SUBSTANCE IN THE PROCESS OF IMPREGNATION THE POROUS NANOSTRUCTURED COATING

V.M. Taran, A.V. Lyasnikova, O.A. Markelova, O.A. Dudareva
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Saratov, Russia

The article presents a method of intensifying pharmaceutical substance introduction into the porous plasmasprayed implant coating, and describes the mathematical model and the computer program to calculate the time of impregnation.

**ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННОЙ
СТОЙКОСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСИСТЕМ
С ФУЛЛЕРЕНАМИ C₆₀**

**Е.Ф. Венгер¹, Е.Ю. Колядина¹, Л.А. Матвеева¹,
И.Н. Матиюк¹, П.Л. Нелюба¹, Э.М. Шпилевский²**

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва
НАН Украины, г. Киев, Украина;
matveeva@isp.kiev.ua

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

Твердотельные гетеросистемы получены термической сублимацией порошка C₆₀ в вакууме на неподогретые подложки Si. Исследовано влияние термического отжига, ультрафиолетового и γ -облучения на физические свойства гетеросистем. Выявлены изменения состава, кристаллической структуры, внутренних механических напряжений, оптических свойств в зависимости от вида внешнего воздействия для разного состава гетеросистем. Определены условия повышения стабильности молекул C₆₀ в пленках при внешних воздействиях на гетеросистемы.

Введение

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам и низкотемпературной технологии изготовления фуллеритовых пленок, перспективе использования их в сенсорной и электронной технике, солнечной энергетике, исследованию твердотельных гетеросистем с фуллеренами уделяется всё большее внимание. Модификация гетероструктур с фуллеренами внешними воздействиями обычно проводится с целью улучшения их характеристик и выявления новых физических свойств. Наиболее стабильными из известных фуллеренов являются C₆₀. Для них использовали термический отжиг [1, 2],

γ-облучение и гелиевую плазму [3]. Обнаруженный распад молекул C_{60} в пленке объясняли взаимодействием кислорода с фуллеренами. Цель настоящей работы заключалась в повышении термической и радиационной стойкости гетеросистем с фуллеренами, учитывая влияние кислорода.

Получение гетероструктур и методика эксперимента

Пленки толщиной 0,1–2 мкм получены в вакууме на установке ВУП - 5М термической сублимацией порошка C_{60} (чистота 99,9 %) из танталовой эффузионной ячейки Кнудсена. Подложки Si не подогревали во избежание возникновения в гетеросистеме внутренних механических напряжений (ВМН) термической природы. Их ступенчатое расположение позволяло одновременно приготовить образцы при одних и тех же условиях сублимации фуллеренов, но с разной скоростью роста (100–800 нм/мин). Изменяя температуру испарителя и его расстояние до подложки, получали поликристаллические пленки C_{60} или композитные с аморфными углеродными кластерами [4]. Для предотвращения доступа кислорода к C_{60} на поверхность пленки из дополнительного испарителя, без нарушения вакуума наносили защитный слой оксида германия (температура возгонки 700 °С). Его толщина составляла 200–300 нм. Обычно он защищал образцы от влияния агрессивных компонентов окружающей среды при хранении и испытаниях.

Для анализа структуры ближнего порядка, состава и внутренних механических напряжений в пленке использованы комбинационное рассеяние света (КРС) и измерение изгиба образцов до и после внешних воздействий. Профиль изгиба гетеросистем записывали на профилографе П - 104, величину напряжений определяли по формуле Стоуни [5]. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) записывали при комнатной температуре на автоматизированной установке с двойным монохроматором ДФС - 24 с возбуждающей линией 514,5 нм в геометрии обратного рассеяния. Фокусировка лазерного луча осуществлялась цилиндрической линзой во избежание разогрева образцов тестирующим пучком. Сигнал КРС

регистрировали в режиме счета фотонов охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ - 16.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В пленках с низкой скоростью роста в высокочастотной области спектра КРС наблюдали узкие полосы при 1425, 1470 и 1575 см^{-1} . Полоса 1470 см^{-1} отвечает колебаниям пентагонов в молекуле C_{60} , остальные две относятся к гексагонам. С увеличением скорости роста интенсивность полосы 1470 см^{-1} уменьшалась, полоса 1575 см^{-1} уширялась и сдвигалась в область больших частот. Этот факт объясняется распадом фуллеренов в пленке C_{60} из-за разрыва более слабой одинарной связи между пентагонами и гексагонами и появлением фазы аморфного углерода а-С в пленке, образованной гексагонами.

В работах [1, 2] сообщалось о распаде фуллеренов C_{60} при низкой температуре отжига (100–250 $^{\circ}\text{C}$) на воздухе. При этом появлялись хвосты плотности состояний в запрещенной зоне пленки, а увеличение механически напряжений приводило к её растрескиванию [2]. Мы провели отжиг в вакууме, повысив термическую стабильности фуллеренов до 800 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

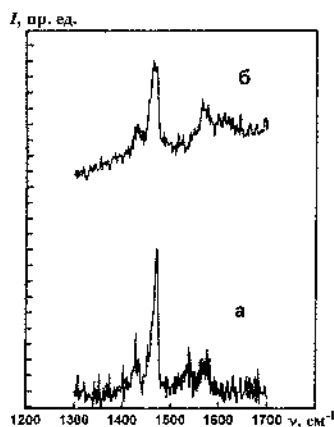
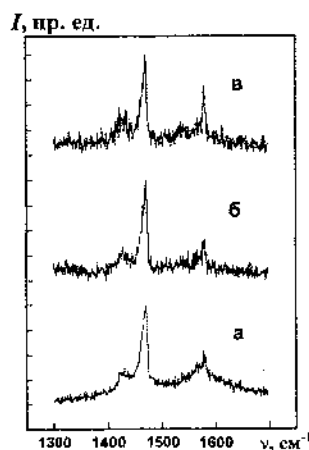


Рис. 1. Спектры КРС плёнок C_{60} в гетеросистеме C_{60}/Si до (а) и после (б) отжига в вакууме при 800 $^{\circ}\text{C}$

При этом полоса при 1470 см^{-1} , ответственная за колебания пентагонов в фуллеренах, расщепилась, что свидетельствует об их полимеризации [6]. Полимеризацию молекул C_{60} мы наблюдали также при обработке гетеросистем с фуллеренами гелиевой плазмой тлеющего разряда [3] в той же установке, где проводили термический отжиг. Недостатком этого метода является радиационное распыление пленки и появление в ней новых углеродных фаз.

Ультрафиолетовое облучение гетеросистем в вакууме осветителем ЛУЧ с ртутной лампой ПРК - 4 в течение 300 минут не приводило к распаду фуллеренов (рис. 2). Видно даже улучшение структуры пленки с увеличением времени облучения. Возрастала интенсивность линий КРС, уменьшалась их полуширина (рис. 2, б, в).

Рис. 2. Спектры КРС плёнок C_{60} в гетеросистеме C_{60}/Si до (а) и после ультрафиолетового облучения 60 мин. (б) и 300 мин. (в)



При исследовании влияния γ -облучения ^{60}Co на гетеросистемы установлено положительное влияние защитного слоя GeO для устранения распада фуллеренов. Без него они распались при дозе $5 \cdot 10^7\text{ Р}$, и полоса при 1470 см^{-1} едва заметна на бесструктурном фоне (рис. 3, б). С дальнейшим увеличением дозы облучения до $4 \cdot 10^8\text{ Р}$ они полностью распались. Характерные для фуллеренов C_{60} линии в спектре КРС исчезали, регистрировался только фотолуминесцентный

фон. Механические напряжения в пленке уменьшались в 4 раза, в отличие от [2], где они возрастали при отжиге на воздухе. Уменьшение напряжений при распаде фуллеренов объясняется изменением состава пленки при появлении в ней более плотной углеродной графитоподобной фазы по сравнению с менее плотной фуллеритовой.

Нанесение GeO покрытия на пленки не изменяло спектр КРС фуллеренов (рис. 4, а). Пленки под защитным покрытием сохраняли свою структуру при дозе $4 \cdot 10^7$ Р, что следует из рис. 4, б. Фуллериты с защитным покрытием не всегда могут применяться в сенсорной технике, поскольку в газовых сенсорах пленка анализирует окружающую среду, что есть недостатком данного метода. Покрытия GeO могут найти применение в солнечных элементах и других приборах с C_{60} .

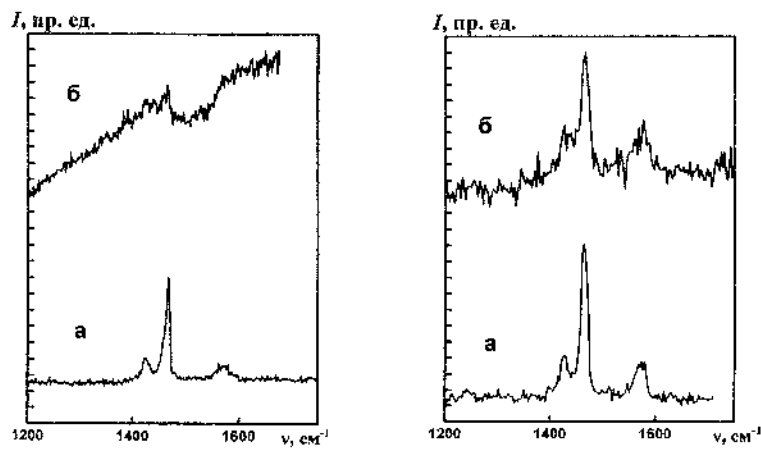


Рис. 3. Спектры КРС плёнок C_{60} в гетеросистеме C_{60}/Si до (а) и после облучения γ -квантами дозой $5 \cdot 10^7$ Р (б)

Рис. 4. Спектры КРС плёнок C_{60} в гетеросистеме $GeO/C_{60}/Si$ до (а) и после облучения γ -квантами дозой $4 \cdot 10^8$ Р (б)

Выводы

Установлена роль кислорода в распаде фуллеренов C_{60} при внешних воздействиях. Нанесение защитного покрытия на поверхность пленки не изменяет спектр КРС фуллеренов. Устранение возможности взаимодействия их с кислородом способствует повышению термической и радиационной стойкости гетеросистем с фуллеренами.

Литература

1. Дмитренко О.П., Белый Н.М., Губанов В.А. и др. Комбинационное рассеяние света отожженными пленками C_{60} // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. Минск, 2005. С. 41–46.
2. Дмитрук Н.Л., Борковская О.Ю., Науменко Д.А. и др. Влияние нагрева на оптические параметры пленок фуллеренов C_{60} и C_{70} вблизи края фундаментального поглощения // Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. научн. ст. Минск, 2011. С. 128–134.
3. Kolyadina E.Y., Matveeva L.A., Neluba P.L., Shapatskaya V.V. Physical properties of C_{60} fullerene nanostructures // Material Science and Engineering Technology. 2013. Vol. 44. No. 2-3. Pp. 144–149.
4. Нелюба П.Л. Особенности конденсации фуллеренов из молекулярного пучка в вакууме // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2011. No. 6. С. 35–39.
5. Hoffman R.W. Mechanical properties of thin condensed films / R.W. Hoffman // Physics of thin films / G. Hass, R.E Thun. New York, London: Academic Press, 1966. Pp. 225–298.
6. Макарова Т.А. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, вып. 3. С. 257–293.

**THE THERMAL AND RADIATION STABILITY OF SOLID
HETEROSYSTEMS WITH C₆₀ FULLERENE**

**E.F. Venger¹, E.Yu. Kolyadina¹, L.A. Matveeva¹,
I.N. Matiyuk¹, P.L. Nelyuba¹, E.M. Shpilevsky²**

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Heat and Mass Transfer Institute A.V. Luikov of the NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

The nanoheterostructures with C₆₀ fullerenes were obtained by thermal sublimation in a vacuum of C₆₀ fullerene powder onto non heated silicon substrates. The influence of isothermal annealing, UV and γ -irradiation on the composition, structure, optical properties and mechanical stresses of films were studied by Raman spectroscopy and by measurement of the heterostructure bending. The possibility of the thermal and radiation stability increase of C₆₀ molecules in films was established.

**О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ МДО-ПОКРЫТИЙ
В МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

**А.И. Комаров¹, В.И. Комарова¹, В.А. Крауклис²,
К.О. Борисевич²**

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь; komarova@inmash.bas-net.by

²ООО "Перспективные исследования и технологии",
г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние углеродных нанотрубок на толщину, структуру и микротвердость керамического покрытия, полученного на сплаве Д16 методом микродугового оксидирования. Показано, что толщина покрытия возрастает в 1,5 раза, микротвердость – в 1,1–3 раза, достигая значений 24–25 ГПа.

Введение. К одной из перспективных технологий, обеспечивающих существенное повышение физико-механических и триботехнических свойств алюминиевых сплавов, относится микродуговое оксидирование (МДО), которое позволяет создавать высокопрочные керамические покрытия (КП) с уникальным комплексом свойств [1–4]. В результате этого процесса на поверхности оксидируемого материала за счет его превращения в различные формы оксидов формируется твердый (до 20–25 ГПа) оксидный слой, толщина которого зависит от многих факторов и при благоприятных обстоятельствах на сплавах алюминия может достигать 150–250 мкм [1].

Вместе с тем время формирования КП даже на деформируемых сплавах алюминия (Д16, В96, АК4) указанного диапазона толщины достаточно продолжительно и достигает в ряде случаев более 3 ч [2]. В [1, 4] показано, что задача повышения эффективности МДО, а также трибомеханических свойств КП может быть успешно решена применением в качестве добавок к базовым электролитам для МДО углеродных частиц – наноалмазов детонационного синтеза [1], наноугле-

рода, полученного электроразрядной обработкой углеводородных жидкостей [4]. Значительный интерес в качестве интенсифицирующей процесс МДО добавки представляют углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие сочетанием благоприятных для МДО-процесса свойств. Этому материалу присущи высокие сорбционная способность, электропроводность, аспектное отношение (высоты к диаметру). Благодаря этому напряженность электрического поля вблизи наконечника нанотрубки может в сотни раз превышать соответствующее среднее значение напряженности поля, создаваемого внешним источником.

Цель работы – исследование структуры и микротвердости КП, формируемых на сплаве Д16 под воздействием УНТ.

Методика исследования. Микродуговое окисление образцов выполняли в анодно-катодном режиме на установке УЭМПО, разработанной в ОИМ НАН Беларуси, в базовом силикатно-щелочном электролите 4 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л КОН на основе дистиллированной воды и с добавками в него УНТ с концентрацией 250–700 мг/л. Применялись УНТ, полученные на оборудовании и по технологии ООО "Перспективные исследования и технологии".

Исследования структуры создаваемых КП выполнялись на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного и металлографического анализов. Рентгеноструктурный анализ осуществляли на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М, металлографические – на микроскопе МИМ-8, оснащенный цифровой регистрацией изображений. Распределение микротвердости по глубине КП изучали на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,49 Н. Анализ дисперсионного состава УНТ проводился в водных суспензиях на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц Fritsch Analyzette 22.

Результаты исследований. Исследование морфологии порошка УНТ в исходном состоянии показало, что он представляет собой широкодисперсную смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их оксидов (рис.1, 2). Поскольку наибольшей эффективностью обладают углеродные частицы в высокодисперсном (наноразмерном) состоянии, из исходного матери-

ала посредством специальной обработки выделялась субмикронная фракция. Это осуществлялось по разработанной методике, включающей ультразвуковую обработку, разделение водной суспензии на размерные фракции и фильтрование.

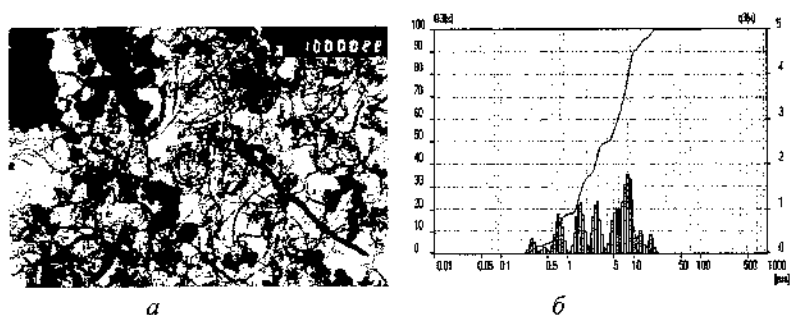


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и распределение по размерам частиц (б) исходного порошка УНТ

Для поддержания агрегативной устойчивости материал обрабатывался катионным ПАВ. На рис. 3, 4 представлены характеристики углеродного материала после специальной обработки

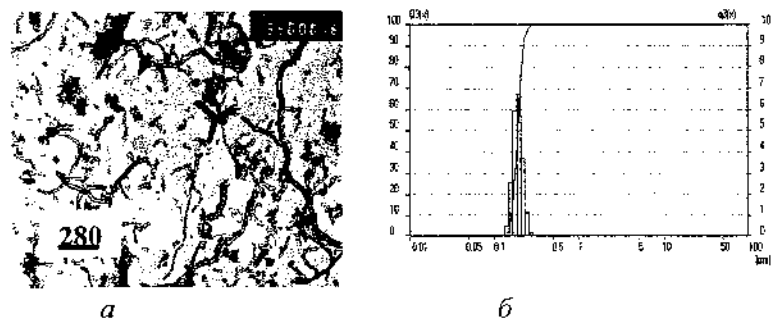


Рис.2. ПЭМ-изображение (а) и распределение по размерам частиц в субмикронной фракции после специальной обработки (б)

На рис. 3 приведена микроструктура покрытий, полученных в базовом и с добавкой УНТ (700 мг/л) электролитах.

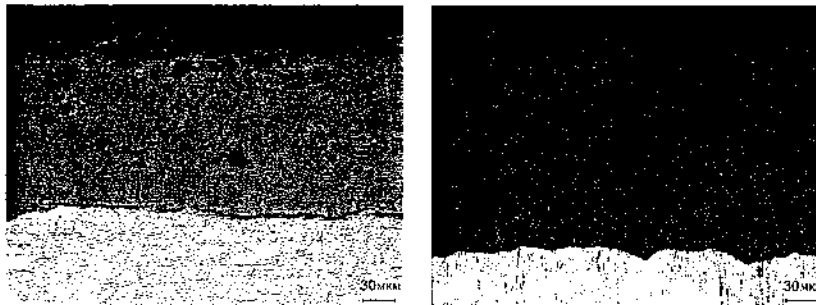


Рис. 3. Микроструктура КП в базовом (а) и с добавкой УНТ с концентрацией 700 мг/л УНТ (б)

Видно, что введение в электролит УНТ сопровождается ростом толщины покрытий (рис. 3, 4, а). При этом наибольший эффект достигается при концентрации УНТ $c=500$ мг/л и выше.

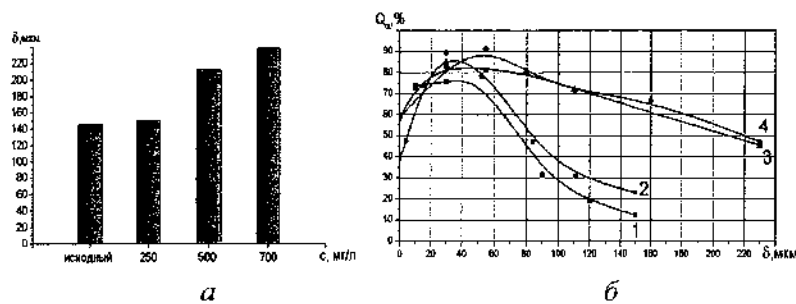


Рис. 4. Толщина покрытия (а) и распределение оксида α - Al_2O_3 по глубине КП (б) при различных концентрациях УНТ в электролите: 1 – 0 мг/л; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 700 мг/л

В этом случае максимальная толщина КП достигает 230 мкм, что в $\sim 1,5$ раза выше соответствующего значения толщины, полученного в базовом электролите. Следует отметить, что структура сформированного с повышенной концентрацией УНТ (500–700 мг/л) в электролите характеризуется высокой однородностью и низкой пористостью (рис. 3, б), что указывает на существенную структурообразующую

роль УНТ в процессе формирования покрытий. Кроме того установлено, что УНТ встраиваются в керамический слой, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа.

Из полученных результатов рентгенофазового анализа следует, что фазовый состав КП, сформированных в базовом электролите на сплаве Д16, представлен низкотемпературным оксидом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и высокотемпературным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующимся наиболее высокими свойствами. Согласно рис. 4, б, в этом случае в поверхностных слоях КП содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Q_α не превышает 10–20 %, а на границе с основой – составляет 72% (кривая 1). Введение в электролит УНТ при всех исследованных концентрациях не изменяет качественный фазовый состав КП, однако приводит к заметному перераспределению содержания этих оксидов в покрытии $k=Q_\alpha/Q_\gamma$, что выражается в резком возрастании содержания в КП $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Особенно это характерно для концентраций УНТ в электролите $c=500, 700$ мг/л (рис. 4, б, кривые 3, 4 соответственно). Здесь в слоях, прилегающих к основе ($\delta=30\text{--}50$ мкм) содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигает $Q_\alpha=90\%$, а величина k составляет 1,25. В более удаленных от основы слоях покрытия ($\delta=80\text{--}130$ мкм) преимущественной оксидной фазой в покрытии является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В этом случае величина k возрастает в $\sim 2\text{--}5$ раз (рис. 4, б, кривые 3, 4).

При наименьшем значении исследованных концентраций УНТ ($c=250$ мг/л) не наблюдается существенное изменение толщины сформированного покрытия, однако регистрируется изменение его количественного фазового состава. Так, на глубине 80 мкм от основы преобладающей фазой КП, полученной в базовом электролите, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, тогда как с добавкой в электролит 250 мг/л УНТ формируется керамический слой, содержащий на той же глубине 55 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4, б, кривые 1,2). Из представленных данных также следует, что для покрытий, полученных в электролите с повышенной (500 мг/л и более) зависимости объемной доли $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от толщины керамического слоя. Это свидетельствует о высоком в этом случае содержании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и достаточно равномерном распределении этой фазы по всей толщине покрытия (рис. 4, б, кривые 3,4).

Воздействие УНТ на фазовый состав покрытий, выражающееся в повышении в них объемной доли корунда, оказывает влияние и на механические свойства сформированного керамического слоя. Так, микротвердость покрытия при добавке в электролит УНТ в количестве 250 мг/л возрастает в 1,1–2,2 раза в зонах максимальных значений H_c по сравнению с микротвердостью покрытия, полученного в базовом электролите (рис. 5).

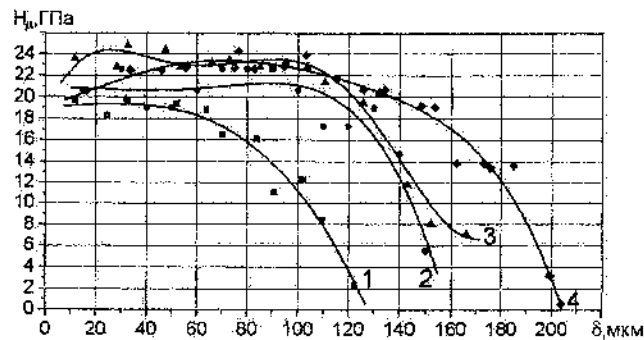


Рис. 5. Распределение микротвердости керамических покрытий, сформированных при различных концентрациях УНТ в электролитах: 1 – 0 мг/л; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 700 мг/л

В более удаленных слоях (110 мкм) превышение H_c в соответствующем слое покрытия, полученного в электролите без добавок УНТ, возрастает до трех раз (рис. 5, кривая 2). При повышении концентрации до 500, 700 мг/л значения микротвердости керамических покрытий достигают 24–25 ГПа.

Заключение. Установлено, что углеродные нанотрубки, введенные в электролит для микродугового оксидирования, оказывают существенное воздействие на структурообразование и микротвердость керамического покрытия. В зависимости от концентрации УНТ в электролите толщина керамического слоя, полученного на сплаве Д16,

возрастает в 1,5 раза, микротвердость – в 1,1–3 раза, достигая значений 24–25 ГПа.

Литература

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И. и др. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазо-содержащими добавками. Минск, 2011.

2. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). Москва, 2005.

3. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Интенсифицирующее воздействие углеродных наночастиц на формирование микродуговых покрытий на сплавах алюминия // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 5. С. 42–46.

4. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Роль нанокремния в формировании структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия. // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2013. №5. С. 96-101.

ABOUT STRUCTURE OF MAO-COATINGS OBTAINED IN MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES ELECTROLYTES

**A.I. Komarov¹, V.I. Komarova¹, V.A. Krauklis²,
K.O. Borisevich²**

¹The Joint Institute of Mechanical Engineering

²Advanced Research & Technologies Pte Minsk, Belarus

Influence of carbon nanotubes (CNT) on structure and microhardness of the coatings obtained on an aluminium alloy D16 by a method microarc oxidizing is investigated. It is shown, that additive CNT in electrolyte leads to increase in thickness and microhardness of a coating.

**ЗАВИСИМОСТЬ g -ФАКТОРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
КАМЕННЫХ УГЛЕЙ
ОТ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА**

**С.В. Адашкевич¹, В.С. Киранов¹, Н.М. Лапчук¹,
В.Ф. Стельмах¹, Г.Г. Федорук², Г.Д. Фролков³,
Нур Хуссейн Али⁴, Г. Шилагарди⁵**

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
stelmach@bsu.by

²Институт физики Щетинского университета, Польша

³Шахтинский филиал Восточного института по безопасности
работ в горной промышленности, Россия

⁴Университет Аль-Кадисия, Ирак

⁵Монгольский национальный университет,
Улан-Батор, Монголия

Обоснована возможность использования специализированных анализаторов магнитного резонанса для экспресс-контроля степени метаморфизма углей по значению g -фактора. Метод основан на чувствительности сигнала магнитного резонанса углей с различной концентрацией СН- и С-фаз.

Введение. Основные направления современного использования ископаемых каменных углей всех степеней метаморфизма: энергетическое – производство электроэнергии и тепла и технологическое – получение металлургического кокса, химического сырья, газификация и полукоксование углей. Используются каменные угли также при превращении их в жидкие продукты в качестве моторного, топочного топлива и сырья для химической промышленности [1]. Эффективность их применения во многом определяется качеством диагностики их физико-химических свойств на стадиях технологического процесса. Методы магниторезонансной

спектроскопии являются доступными экспрессными методами их контроля [2]. Совершенствование экспресс-методов диагностики гетерогенной структуры углей необходимо также при определении опасных газодинамических явлений шахтопластов (пожароопасности, удароопасности, внезапных выбросов угля и газа) [3].

Метод экспресс-контроля степени метаморфизма углей по значению g -фактора. В работе обоснована возможность использования специализированных анализаторов магнитного резонанса для экспресс-контроля степени метаморфизма углей по значению g -фактора [4]. Метод основан на чувствительности сигнала магнитного резонанса углей с различной концентрацией СН- и С-фаз [5]. Физико-химическая связь g -фактора сигнала магнитного резонанса и ширины линии спектра измеряемого образца сопоставляется с аналогичной экспериментальной зависимостью.

Как известно, первообразная спектральной линии поглощения спектра ЭПР вычисляется по формуле [6]:

$$\chi'' = \exp \left[-2 \left(\frac{H - H_0}{\Delta H_{p-p}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где H – текущее значение индукции магнитного поля; H_0 – резонансное значение индукции магнитного поля; ΔH_{p-p} – ширина спектральной линии, соответствующая расстоянию «от пика до пика» её первой производной.

В свою очередь g -фактор определяется из соотношения

$$g = 0.7144844 \frac{F}{H_0}, \quad (2)$$

где F – рабочая частота, МГц; H_0 – резонансное значение индукции магнитного поля, Гс.

При заданных значениях F и g из формулы (2) находится значение H_0 .

$$H_0 = 0.7144844 \frac{F}{g}. \quad (2')$$

Вычисления проводились при следующих исходных данных: значение рабочей частоты 9300 МГц, для С-фазы g -фактор 2,0027; для СН-фазы g -фактор 2,0045; ширина спектральной линии $\Delta H_{p-p} = 4,0; 5,0; 6,0$ Гс; доля С-фазы изменяется от 0 до 1. Доля СН-фазы определяется как

$$K_{CH} = 1 - K_C, \quad (3)$$

где K_{CH} — коэффициент, определяющий долю СН-фазы; K_C — коэффициент, определяющий долю С-фазы.

Физико-математическая суть метода опирается на следующий алгоритм вычисления зависимости g -фактора от доли С-фазы.

1. Задается значение ширины спектральной линии ΔH_{p-p} .
2. По формуле 2' для заданных значений g -факторов вычисляются значения H_0 для двух спектральных линий, соответствующих С и СН фазам.
3. По формуле (1) для заданного значения ширины спектральных линий вычисляется массив значений точек первообразной линии спектра ЭПР для g -фактора, соответствующего С-фазе.
4. Аналогично по формуле (1) вычисляется массив значений точек первообразной линии спектра ЭПР для g -фактора, соответствующего СН-фазе.
5. Задается доля С фазы и по формуле (3) вычисляется доля СН фазы.
6. Исходя из заданных долей С и СН фаз, вычисляется массив значений точек линии, представляющей собой суперпозицию двух линий, соответствующих С и СН фазам по формуле:

$$Y_P = K_C Y_C + K_{CH} Y_{CH}. \quad (4)$$

7. Производится численное дифференцирование результирующей линии.

8. По критерию перехода через ноль первой производной результирующей линии, по формуле (2) вычисляется значение g -фактора и заносится в очередной элемент массива g -факторов.

9. Повторяются вычисления по п.п. 5–8 для интервала значений соотношений доли C фазы от 0 до 1.

10. По полученным данным массива g -факторов строится график зависимости изменения g -фактора от доли C фазы.

Графики первообразной линии спектра поглощения ЭПР, рассчитанные по формуле (1) для C и CN фаз при $\Delta H_{p-p} = 4$ Гс представлены на рис. 1.

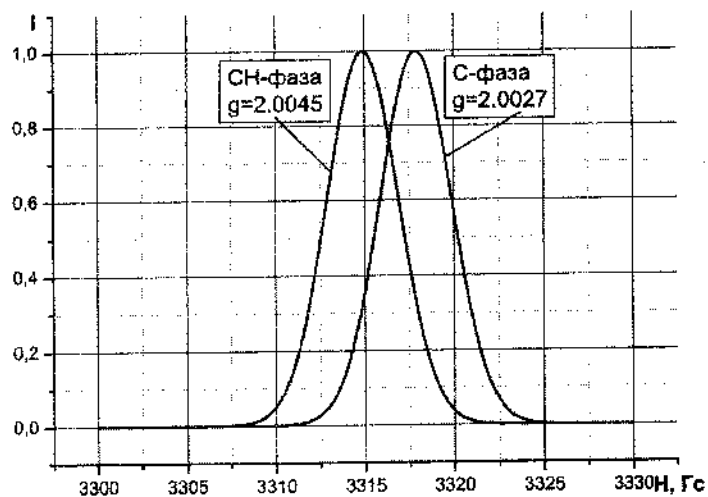


Рис. 1. Графики первообразной линии спектра поглощения ЭПР, построенные по формуле Гаусса для C и CN фаз

На рис. 2 представлены графики первой производной линии спектра поглощения ЭПР при трех значениях доли C -фазы.

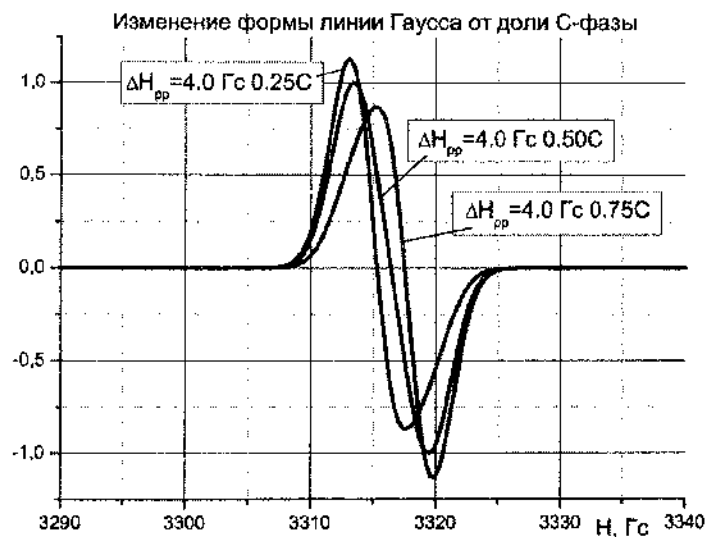


Рис. 2. Графики первой производной линии поглощения спектра поглощения ЭПР при трех значения доли С фазы (0,25; 0,5 и 0,75)

Характер зависимости g -фактора спектра поглощения ЭПР от доли С-фазы в образце угля для трех значений ΔH_{p-p} представлен на рис. 3.

Заключение. Установлено, что точность определения долей С- и СН-фаз в гетероструктуре практически не зависит от формы первой производной спектральной линии. При этом необходим способ определения g -фактора по критерию нулевого сигнала порошкообразного образца угля, традиционно используемого в методах магниторезонансной спектроскопии каменных углей [3].

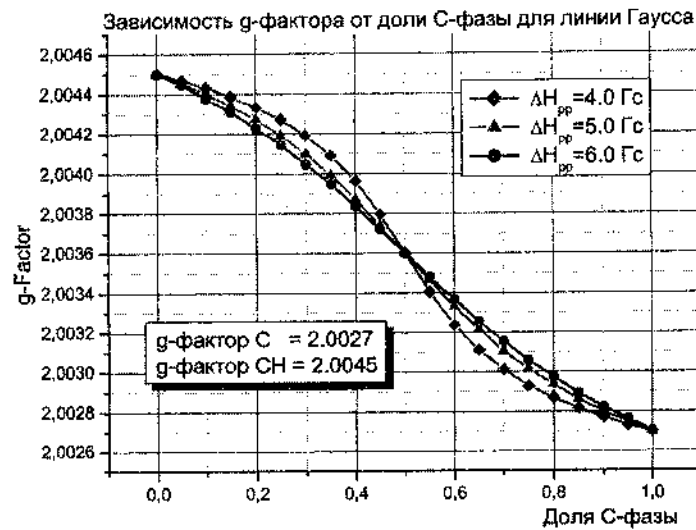


Рис. 3. Графики зависимости g-фактора спектра поглощения ЭПР от доли C-фазы при трех значениях ΔH_{pp}

Литература

1. Энциклопедия для школьников и студентов / Под общей ред. Н.А. Поклонского. Минск: Беларуская Энцыклапедыя імя П. Броўкі. 2012. Т. 4. С. 177–178.
2. Адашкевич С.В., Баев В.Г., Лагчук Н.М., Стельмах В.Ф., Шилагарди Г., Цоохуу Х. Спектроскопия ЭПР каменных углей низкой степени метаморфизма // II-я Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива»: сб. тез. докл. Минск: БГТУ, 2009. С. 66.
3. Обухов А.А., Фролков Г.Д., Артемьев В.Б. Структурно-химическая механика углей метаморфического ряда пластов, опасных по внезапным выбросам угля и газа. Шахты: Изд-во ЮРО АГН, 2000. – 152 с.

4. Анализатор электронного парамагнитного резонанса: Учебно-справочное пособие / В.В. Акунец, В.Ф. Стельмах, Л.В. Цвирко. Мн.: УП «Технопринт», 2002. – 102 с.

5. Adashkevich S.V., Smychnic A.D., Stelmakh V.F., Frolkov G.D., Shilagardi G., Demberel L., Galbadrah R., Enkhator L. Динамические явления в углях // Proceedings of Intern. School on Contemporary Physics-II (ISCP-II) / Ed. by G. Khuukhenkhuu. University Press, Ulaanbaatar, Mongolia, 2002. Pp. 105–111.

6. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир. 1970. – 557 с.

ASSOCIATION OF CARBON NANOSTRUCTURES g-FACTOR OF COALS FROM THE METAMORPHISM DEGREE

**S.V. Adashkevich¹, V.S. Kiranov¹, N.M. Lapchuk¹,
V.F. Stelmach¹, G.G. Fedoruk², G.D. Frolkov³,
Nur Hyssein Ali⁴, G. Shilagardi⁵**

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Institute of Physics, University of Szczecin, Poland

³Branch of Institute on safety of operations in a mining industry,
Shachty, Russian

⁴Al-Cadissia University, Iraq

⁵Mongolian National University, Ulan-Bator, Mongolia

The possibility of use of specialised analizators of a magnetic resonance for express monitoring of the metamorphism degree of coals on value of the g-factor is justified. The method is grounded on sensitivity of a magnetic resonance signal of coals with various concentration CH - and C-phases.

СИЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОСТРУКТУРАХ

Н.Е. Корниенко, А.П. Науменко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, nikkorn@univ.kiev.ua; a_naumenko@univ.kiev.ua

На примере фуллеренов C_{60} и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) изучены основные проявления сильных колебательно-электронных взаимодействий в наноструктурах. Установлены сложные немонотонные изменения частот и интенсивностей основных колебаний C_{60} и ОУНТ в спектрах КР с ростом интенсивности широких индуцированных электронных полос. Полученные результаты показывают возможность упрочнять и «смягчать» химические связи в наноматериалах и управлять коллективными электронными состояниями.

Введение. Существование широкополосного фона (ШФ) в спектрах комбинационного рассеяния (КР) и ИК поглощения давно известно, но его истинная природа могла быть понята только на основе новых нелинейно-квантовых представлений [1–3]. Тот важный факт, что наблюдаемый в спектрах КР фон не связан с фотолюминесценцией, доказывается наблюдением аналогичного фона в ИК спектрах фуллеренов C_{60} , C_{70} [4], а также в спектрах гипер-КР [5]. В известной работе [6] в спектрах КР (488 нм) фуллеритов C_{60} даже при 20 К наблюдался ряд максимумов ШФ в областях ~ 500 ; 1300–1400; 1900–2450 и 3300 cm^{-1} . Следует отметить, что эти максимумы связаны с активными колебаниями фуллерита C_{60} и их обертонами. При 523 К ШФ усиливается и резко возрастает в высокочастотной области $\nu > 2300 \text{ cm}^{-1}$ [6], что указывает на важность термического возбуждения колебаний и роль высших колебательных состояний.

Электронная природа ШФ доказана в работах [1–3] и др. Он связан с изменением ЭС и возникновением принципиально новых ЭС в запрещенной зоне в результате сильного колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ). В настоящей работе продолжается дальнейшее изучение эффектов КЭВ, в особенности влияния индуцированных широких электронных полос (ЭП) на частоты и интенсивности колебательных полос C_{60} и ОУНТ. При этом впервые показано, что частоты колебаний и интенсивности колебательных полос могут как возрастать, так и уменьшаться с ростом интенсивности ЭП.

1. Новые электронные полосы в спектрах КР наноструктур

Спектры КР микро- и нанопленок (НП) фуллерита C_{60} и ОУНТ исследовались на спектрометре ДФС-24 с охлаждаемым фотоумножителем и системой счета фотонов при возбуждении лазерным излучением $\lambda_L=514,5, 488$ и 476 нм. Изучались микропленки C_{60} толщиной 2 мкм и НП $150-250$ нм. Обзорные спектры КР микро- и нанопленок C_{60} , нормированные на наиболее сильную линию Ag(2) 1469 cm^{-1} , показаны на рис. 1, а. Видно, что в микропленке интенсивность фоновой ЭП существенно меньше, чем в НП. Причем в микропленках доминируют высоко-, а в НП C_{60} (спектры 2,3) - низкочастотные компоненты ЭП, а после их полимеризации диамином N_2H_4 (спектр 2п) ЭП усиливаются с частотой ν . В спектрах КР НП наблюдается линия подложки $\nu_{31}=520$ cm^{-1} , которую мы использовали для классификации НП C_{60} по толщине. на рис. 2 демонстрируются результаты изучения структуры индуцируемых ЭП в спектрах КР фуллеренов C_{60} и ОУНТ. Численная обработка данных [5] при возбуждении 785 нм позволяет выделить ЭП в областях групп колебаний Hg(1,2), Ag(1) и Hg(7,8), Ag(2) с полуширинами $\delta\nu\sim 500$ cm^{-1} , а также более узких и слабых локальных ЭП в области колебаний Hg(5) и Hg(3,4), что дополнительно показывает связь ЭП с колебаниями [3]. В спектре КР ОУНТ (4 К) выделяются три широкие ЭП в областях акустических и высокочастотных G и 2G колебаний.

Показано линейное ослабление максимума полосы Ag(2) в НП C_{60} при усилении ЭП I_0 в этой области. Однако для большинства

колебаний в НП наблюдается усиление активных в КР полос в 2–7 раз и еще большее усиление «немых» колебания по сравнению с микропленками [3], что связано с усилением широких ЭП.

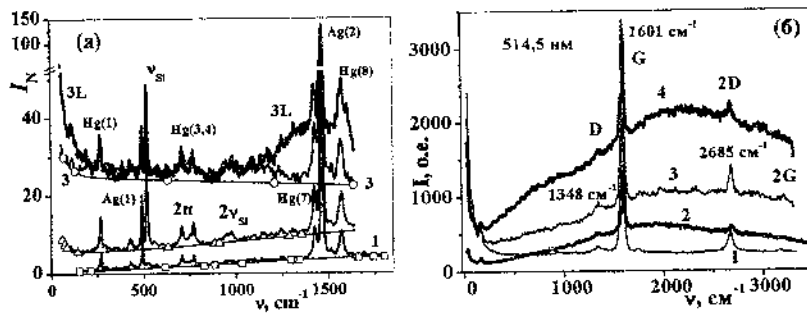


Рис. 1. Сравнение нормированных спектров КР и широких электронных полос для микро-(1, 1L) и НП фуллеренов C_{60} (2п, 3 и 3L) при 293 К (а) и ОУНТ при 514,5 нм и 293К (1), 4К (2–4) (б)

Установлена немонотонная зависимость широких ЭП от толщины нанопленок d , что иллюстрируется вставкой на рис. 2 б. Здесь даны зависимости интенсивностей ЭП I_0 в областях колебаний Ag(1, 2) от интенсивности линии ν_{Si} (при уменьшении d линии ν_{Si} усиливаются). Для тонких НП уменьшение I_0 связано с недостаточным накоплением нелинейных волновых процессов, а с ростом d ослабляется нелинейность.

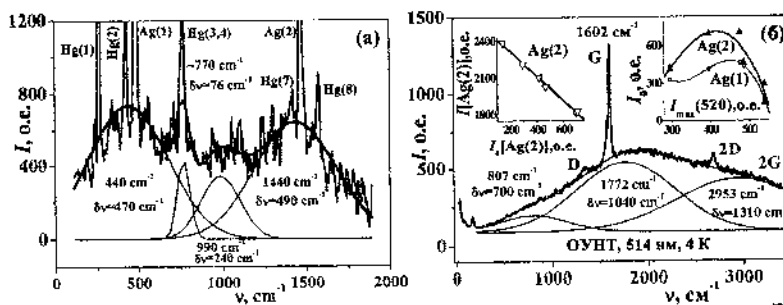


Рис. 2. Результаты численного выделения широких и локальных ЭП в спектрах КР фуллерита C_{60} по данным [5] и ОУНТ (б)

3. Изменение частот фуллеренов C_{60} и одностенных углеродных НТ при изменении электронных состояний

Известно, что при полимеризации пленок C_{60} одновременно с усилением ЭП наблюдается смягчение частот колебаний $Ag(1,2)$. Однако для совокупности НП C_{60} наблюдается противоположное изменение частот $Ag(1,2)$, что показано на рис. 3, а, хотя при этом частоты колебаний $Hg(1)$ и $Ag(2)$ изменяются подобным образом, что демонстрирует возможности изменения частот колебаний C_{60} в НП при изменении ЭП. Отметим уменьшение полуширины $\delta\nu$ основной компоненты полосы $Hg(8)$ при росте интенсивности ЭП I_0 , что показано на вставке рис.3а. Изменение частот колебаний ОУНТ при усилении индуцированных ЭП I_0 показано на рис. 3, б. Для радиальной моды ОУНТ $\nu_R \approx 130-100 \text{ см}^{-1}$ наблюдалось немонотонное изменение частоты при усилении ЭП. Сначала частота ν_R немного возрастала, а затем смягчалась $\sim 25\%$ при 77 К, что связано с существенным изменением химических связей при изменении ЭС. Аналогичным образом изменяется и частота обертона 2D, что показано на вставке рис. 3, б, хотя частоты G^+ уменьшаются при начальном росте I_0 . Характерно, что полуширины полос 2D в ОУНТ также уменьшаются при усилении ЭП. Вместе с аномальным смягчением ν_R это может свидетельствовать о существовании гибридных колебательно-электронных состояний.

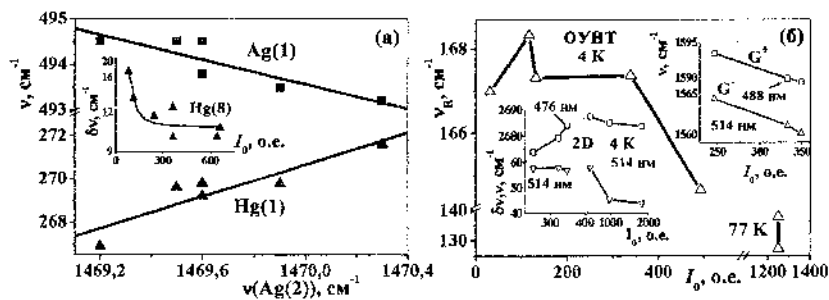


Рис. 3. Согласованное и противоположное изменение частот колебаний $Hg(1)$, $Ag(1)$ и $Ag(2)$ в фуллеренах C_{60} и уменьшение полуширины полосы $Hg(8)$ при росте I_0 (вставка), а также немонотонные изменения частот ν_R и обертона 2D (вставка) и уменьшение частот линий G^+ при усилении ЭП I_0 (б)

4. Изменение интенсивностей колебательных полос в углеродных наноматериалах

В зависимостях интенсивностей колебательных полос углеродных наноматериалов от интенсивностей ЭП I_0 наблюдается не меньшее разнообразие, чем в поведении частот колебаний, что иллюстрируется рис.4а,б. Для полосы Hg(1) C₆₀ наблюдается немонотонная зависимость от I_0 , а полоса Ag(1) сильно ослабляется с ростом I_0 . Полосы Hg(2,7,8), а также обертоны $2\nu_{Si}$ ~900–1000 см⁻¹ монотонно усиливаются с ростом ЭП. Немонотонные зависимости максимумов полос G[±] и 2D в спектрах КР ОУНТ от интенсивности ЭП I_0 в серии последовательных записей при 4К показаны на рис. 4, б. Аналогичные немонотонности наблюдались и при усилении ЭП в случае перестройки возбуждения 514-488-476 нм.

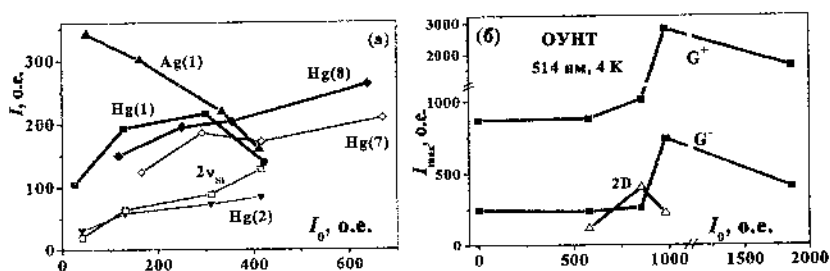


Рис. 4. Зависимости интенсивностей колебательных полос нанопленок C₆₀ (а) и ОУНТ (б) от интенсивности ЭП I_0

Полученные результаты демонстрируют возможность упрочнять и «смягчать» химические связи в наноматериалах и управлять коллективными свойствами электронных состояний при изменении размеров наноструктур, изменении интенсивности лазерного излучения, а также различных радиационных воздействиях. Характерно, что интегральные интенсивности ЭП могут превышать аналогичные величины для колебательных полос почти на два порядка.

Литература

1. Корниенко Н.Е. Эффекты сильного фонон-электронного взаимодействия 1. Открытие электронных полос нового типа // Вестник Киевского университета. Сер. физ.-мат. наук. 2006. С. 489–499.
2. Корниенко Н.Е. Эффекты сильного фонон-электронного взаимодействия 2. Природа широкополосного фона в спектрах комбинационного рассеяния света // Вестник Киевского университета. Сер. физ.-мат. наук. 2008. С. 248–256.
3. Kornienko M. The Vibrational Band Enhancements for Active and "Silent" Vibrations in the Raman and IR Spectra of the Fullerene C_{60} nanofilms/M. Kornienko, A. Naumenko//Ukr. J. Phys. 2014. С. 339–346.
4. Meilunas R. Infrared and Raman spectra of C_{60} and C_{70} solid films at room temperature/Ray Meilunas, R. P. H. Chang // J. Appl. Phys. 1991. 70(9). P. 5128–5130.
5. Katsuyoshi Ikeda Resonance Hyper-Raman Scattering of Fullerene C_{60} Microcrystals/ Katsuyoshi Ikeda and Kohei Uosaki // J. of Physical Chemistry A. Letters-2008. Vol. 112. Pp 790–793.
6. Dong Z.-H., Observation of higher-order Raman modes in C_{60} films /Dong Z.-H., P. Zhou, J.M. Holden, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus// Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48, Pp. 2862–2865.

STRONG VIBRATIONAL-ELECTRONIC INTERACTIONS IN NANOSTRUCTURES

N.E. Kornienko, A.P. Naumenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

On the example of fullerenes C_{60} and single-walled carbon nanotubes (SWNT) the main manifestations of the strong vibrational-electronic interactions in nanostructures have been studied. Complicated non-monotonic changes of the frequencies and intensities of the fundamental vibrations of C_{60} and SWNT have been established in the Raman spectra with increasing the intensity of the broad induced electronic bands. The obtained results show the possibility of strengthening and "softening" the chemical bonds in nanomaterials and manage collective electron states.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА РАЗРУШЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В ШУНГИТЕ

Е.С. Белоусова, Л.М. Лыньков

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь,
elena1belousova@gmail.com, leonid@bsuir.by

Представлены результаты исследования отжига порошка шунгита при температуре 900 °С в течение 2 ч. В результате рентгенодифракционного анализа выявлено, что при отжиге в окисленной атмосфере содержания фуллеренов в составе шунгита уменьшается, при отжиге в вакууме процентное содержание фуллеренов сохраняется. При отжиге в атмосфере хлорида аммония фуллерены разрушаются.

Шунгит – природный наноматериал, содержащий в своем составе фуллереноподобные образования размером порядка 10 нм (3-мерные замкнутые оболочки или изогнутые пакеты графеновых слоев, охватывающих наноразмерные поры) [1].

Актуальным представляется направление, связанное с изучением и использованием продуктов глубокой модификации шунгитовых пород. Целью модификации является существенное изменение состава, структуры и свойств минеральных и углеродных компонентов. Среди способов, позволяющих осуществить глубокую модификацию шунгитовых пород можно выделить температурную обработку. Шунгитовый углерод обладает высокой реакционной способностью в окислительно-восстановительных реакциях. Благодаря матричной структуре породы и дисперсности силикатов контактная поверхность между углеродом и силикатами оказывается чрезвычайно развитой (до 20 м²/г). Вследствие этого окислительно-восстановительные реакции между ними протекают исключительно интенсивно. В результате термической обработки и тонкого

измельчения может происходить слияние глобул с образованием крупных полых преимущественно полиэдрических частиц [2]. Углеродосодержащие материалы обладают комплексом физико-химических свойств: термостойкостью, химической стойкостью, прочностью, которая возрастает при повышении температуры до 2000 °С. Благодаря этому данные материалы широко применяются в машиностроении, авиакосмической, металлургической, атомной, химической промышленности и др. В вакууме и инертных средах углеродные материалы работоспособны вплоть до 3000 °С, однако в воздушной среде они окисляются (выгорают) уже при температурах 350–500 °С.

В работах [3, 4] исследован высокотемпературный отжиг шунгитового углерода, который оказывает активное влияние на его структуру. Так наблюдается слияние глобул с образованием более крупных, увеличение размеров кристаллитов шунгитового углерода и частичное разрушение шунгитовых глобул с их графитизацией. При высокотемпературном отжиге в восстановительной (NH_3) и окислительной (CO_2) атмосферах с последующей термобарической обработкой при 1000 °С и 1,5 ГПа наблюдается трансформация исходных глобул в кристаллы кубической (полиэдрической) формы (рис. 1), при этом размер исходных глобулярных образований увеличивается после отжига более чем на порядок (с 0,1...0,3 мкм до 5...10 мкм).

В данной работе представлены результаты исследования структуры шунгита после отжига при температуре 900 °С в течение 2 ч в различных атмосферах (окислительная, вакуум, атмосфера хлорида аммония). Рентгенодифракционное исследование исходного и модифицированного порошка шунгита производилось при помощи установки ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения (длина волны $\lambda=1,5417737 \text{ \AA}$) и графитового фильтра в диапазоне углов от 15 до 100°. Определение химического состава полученного вещества производилась в программе для идентификации рентгенодифракционных максимумов веществ – MATCH!. Данная программа позволяет определять фазы в образце порошка шунгита

путем сравнения дифракции с эталонными дифрактограммами веществ, которые находятся в бесплатной базе данных "Crystallography Open Database" (COD). Также MATCH! позволяет провести качественный анализ содержания выбранных веществ в образце.

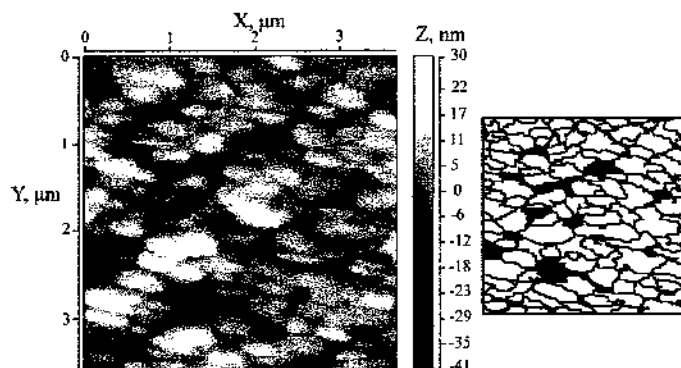


Рис. 1. АСМ-изображение структуры и соответствующее аппроксимированная структура образцов шунгита после термобарического спекания при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200 °С

В результате термообработки в окисленной атмосфере и в атмосфере с добавлением хлорида аммония в течении 2 ч при температуре 900 °С углерод практически полностью переходит в аморфную форму, однако углерод сохраняется в форме C_{60} (0,8 %). При обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. При обычных условиях углерод химически инертен, при высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. Химическая активность убывает при температурах 300—500 °С с образованием двуоксида углерода (CO_2) и окиси углерода (CO).

В результате рентгенодифракционного анализа порошка шунгита, подверженного термообработке в вакууме, процентное содержание углерода (C) и фуллерена (C_{60}) не изменилось, что говорит

о сохранении углеродом кристаллической формы в результате отжига (таблица).

Результаты рентгенофазового анализа порошка шунгита, подверженного термическому отжигу в вакууме

Название вещества	Химическая формула	Шунгит, массовая доля, %	
		до отжига	после отжига
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	–	13,8
Диоксид кремния (α-кварц)	SiO_2	50,1	14,1
Углерод (графит)	C	11,3	21,1
Фуллерен	C_{60}	18,8	25,2
Мусковит (слюда)	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	7,7	0
Оксид циркония	ZrO_2	1,1	3,4
Пеллиит	$CaMg_{0,22}Ba_2Al_{0,2}Fe_{1,48}Mn_{0,18}Zn_{0,12}Si_{5,8}O_{17}$	3,0	6,6
Карбонат железа	$FeCO_3$	0,5	11,2
Магнетит	$Ca_{0,01}Mg_{0,06}Al_{0,05}Fe_{2,1}Mn_{0,02}V_{0,01}Ti_{0,74}Si_{0,01}O_4$	4,4	0,8
Кальсилит	$KAlSiO_4$	0,2	2,2
Рутил	TiO_2	1,2	0,8
Анализ	TiO_2	1,7	0,8

В результате рентгенофазового анализа в отожженном порошке шунгита практически не обнаружено мусковита ($KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$), при

температуре 900 °С вода испаряется, и мусковит переходит в ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), массовая доля которого составляет 68,8 % в полученном порошке шунгита, подверженного отжигу в окисленной среде, 21,5 % в полученном порошке шунгита, подверженного отжигу в среде с добавлением хлорида аммония.

При температуре 900 °С диоксид кремния (SiO_2) взаимодействует с различными оксидами, в результате термообработки в окисленной среде массовая доля диоксида кремния уменьшилась до 8,6 %, и увеличилась массовая доля магнетита (до 10,9 %) и кальсилита (до 2,4 %). Оксид циркония до температуры 1172 °С сохраняет свою модификацию, поэтому вследствие отжига его массовая доля в порошке шунгита не изменилась. При температуре 800–850 °С анатаз переходит в рутил, поэтому его не было обнаружено в отожженном порошке шунгита, массовая доля рутила увеличилась до 2,5 %. Карбонат железа ($FeCO_3$) разлагается при температуре более 490 °С и его в отожженном порошке обнаружено не было.

В порошке шунгита, подверженного отжигу в среде хлорида аммония, произошло удаление оксидов металлов (анатаз, оксид циркония, диоксид кремния), увеличилась массовая доля магнетита (34,9 %), пеллиита (8,8 %) и рутила (8,4 %) за счет удаления других веществ из состава вещества и перерасчета состава.

Таким образом, в результате термической модификации порошка шунгита при температуре 900 °С в течение 2 ч в вакууме фуллерены сохраняются. Отжиг при данных условиях в других средах приводит к разрушению фуллеренов. Данные результаты могут быть использованы при дальнейших исследованиях свойств и структуры порошка шунгита при воздействии высоких температур.

Литература

1. Ковалевский, В.В. Углеродистое вещество шунгит: Структура, генезис, классификация: автореф. дис. ... д-ра геолог.-мин. наук: Сыктывкар, 2007. – 37 с.

2. Kovalevski, V. V. Fullerene-Like Structures in Shungite and Their physical properties / V. V. Kovalevski, N. N Rozhkova, A.Z. Zaidenberg, A.N. Yermolin // Mol. Mat. 1994. Vol. 4. Pp. 77–80.

3. Хейвец, М.Л. Влияние температурного отжига в условиях высоких давлений на структурные и электрофизические характеристики шунгитового углерода / М.Л. Хейвец, В.К. Железняк, С.В. Кухта, В.Т. Сенють, С.Н. Анкуда, А.Г. Колмаков, Х. Цоохуу, Л. Энхтур // Вестник ПГУ. 2012. № 4. С. 113–120.

4. Витязь П.А. Влияние термобарической обработки на макро-, мезо- и микроструктуру углеродных материалов шунгитовой породы / П.А. Витязь, В.Т. Сенють, М.Л. Хейвец, А. Г. Колмаков, Е.Е. Баранов, Х. Цоохуу, Л. Энхтур // Вестник фонда фундаментальный исследований. 2011. № 3[57]. С. 80–88.

INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE ANNEALING ON DESTRUCTION OF FULLERENES IN SHUNGITE

E.S. Belousova, L.M. Lynkou

Belarussian State University of Informatics
and Radioelectronics, Minsk, Belarus

Investigation results of the annealing powder shungite at 900 °C for 2 hours are presented. The result of XRD analysis showed reduction of the fullerene in the composition of shungite during annealing in an oxidized atmosphere, preservation of fullerenes during vacuum annealing. During annealing in an atmosphere of ammonium chloride fullerenes were destroyed.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ
МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

**А.Д. Замковец¹, А.Н. Понявина¹, Е.Е. Целеп¹,
Э.М. Шпилевский²**

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь;

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

С использованием предложенной комбинированной модели эффективной среды исследованы особенности диэлектрических свойств плазмонных плотноупакованных наноконкомпозитов Ag-C₆₀ и Cu-C₆₀ в области инверсии матрицы. В ближнем ИК диапазоне спектра установлено наличие порога перколяции проводимости металлофуллереновых наноконкомпозитов. Обсуждается наблюдаемое на эксперименте в видимой области спектра немонотонное изменение интенсивности резонансов поверхностного плазмонного поглощения композитов Cu-C₆₀.

Моделирование оптических свойств ультрадисперсной композитной системы часто проводят, используя приближения эффективной среды. Наиболее известны теории Максвелла Гарнетта (МГ) и Брагемана, каждая из которых имеет свою область применимости. Попытка объединить преимущества теорий МГ и Брагемана была сделана Шенгом в [1]. Недавно для расчета эффективных оптических характеристик наноконкомпозитов с произвольным соотношением объемной концентрации компонентов предложена комбинированная модель эффективной среды (КМЭС) [2]. КМЭС основана на вероятностном подходе к описанию структуры наноконкомпозита, что определяет ее применимость в области инверсии матрицы, при сравнимых концентрациях входящих в композит материалов.

В настоящей работе комбинированная модель применена для

анализа диэлектрических характеристик плотноупакованных плазмонных металл-фуллереновых нанокомпозитов в видимой и ближней ИК областях спектра (в диапазоне 300–1000 нм). В этой области спектра проявляются полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) наночастиц благородных металлов. Пленки фуллерита C_{60} в этом диапазоне также характеризуются наличием полос поглощения.

Расчеты эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{эфф}$ в рамках КМЭС проводились по формуле, которая учитывает конечную вероятность реализации в локальных участках композита двух различных типов композитной среды. Тип 1 соответствует ситуации, когда зерна материала 1 (с диэлектрической проницаемостью ϵ_1) находятся в матрице из материала 2 (с диэлектрической проницаемостью ϵ_2), а тип 2 - ситуации, когда зерна материала 2 находятся в матрице из материала 1. Вероятность реализации таких событий определена соответственно как w_1 и w_2 . Тогда усредненное по различным реализациям значение эффективной диэлектрической проницаемости в некоторой локальной точке можно определить как

$$\epsilon^{КМЭС}_{эфф} = (\epsilon_{эфф})_1 w_1 + (\epsilon_{эфф})_2 w_2, \quad (1)$$

где $w_1 = (1-p_1^{1/3})^3 / [(1-p_1^{1/3})^3 + (1-p_2^{1/3})^3]$, $w_2 = (1-p_2^{1/3})^3 / [(1-p_1^{1/3})^3 + (1-p_2^{1/3})^3]$, p_1 и p_2 - макроскопические объемные концентрации веществ 1 и 2, соответственно, а величины $(\epsilon_{эфф})_i$ определяются исходя из соотношений Максвелла Гарнетта:

$$(\epsilon_{эфф})_i = (\epsilon_{эфф}^{MG})_i = \frac{2\epsilon_0(\epsilon_i - \epsilon_0)p_i + \epsilon_0(\epsilon_i + 2\epsilon_0)}{(\epsilon_i + 2\epsilon_0) - (\epsilon_i - \epsilon_0)p_i}$$

В соотношении Максвелла Гарнетта $\epsilon_i = \epsilon'_i + i\epsilon''_i$ и $\epsilon_0 = \epsilon'_0 + i\epsilon''_0$ - комплексные диэлектрические проницаемости материала наночастиц и матрицы, в которую они инкорпорированы.

При расчетах $\varepsilon_{эфф}$, а также связанного с этой величиной эффективного комплексного показателя преломления $m_{эфф} = \varepsilon_{эфф}^{1/2}$, объемная концентрация металла p изменялась от 0.1 до 0.8. Установлено, что для относительно невысоких значений p ($p = 0,1-0,35$) результаты расчетов по МГ и КМЭС практически совпадают. В области спектра 530–570 нм имеется полоса поглощения наночастиц серебра (в области 600–650 нм - наночастиц меди) в матрице C_{60} , соответствующая ППРП. С увеличением p эта полоса сдвигается в длинноволновую область спектра.

В приближении МГ повышение p приводит к усилению поглощения в полосах ППРП наночастиц серебра и меди, а в рамках КМЭС - к немонотонному изменению интенсивности ППРП. Немонотонная концентрационная зависимость интенсивности ППРП металлических наночастиц вызвана тем, что с переходом в область инверсии матрицы (и при последующем увеличении p) вероятность обнаружения металлической наночастицы в неметаллическом окружении уменьшается. В отличие от плазмонных систем с прозрачными матрицами, изменение интенсивности полосы ППРП для расчетов по КМЭС происходит монотонно до более высоких значений p ($p = 0,5$ вместо $p = 0,4$ [3]). Некоторые результаты расчетов действительной и мнимой частей эффективного комплексного показателя преломления $m_{эфф} = n_{эфф} + ik_{эфф}$ для композитов Ag- C_{60} приведены на рис. 1, 2.

При $p > 0,4$ расчеты в рамках КМЭС демонстрируют также появление слабой дополнительной полосы поглощения в коротковолновой области спектра на длинах волн $\sim 340-360$ нм. Коротковолновые резонансы могут быть связаны с возникновением поверхностных мод на диэлектрических включениях в металле [4]. В отличие от серебра, для которого полоса ППРП достаточно хорошо спектрально разделена с межзонными переходами, в случае меди значительное межзонное поглощение в спектральном диапазоне $\lambda < 550$ нм существенно трансформирует коротковолновую часть полосы ППРП и маскирует проявление коротковолновых резонансов.

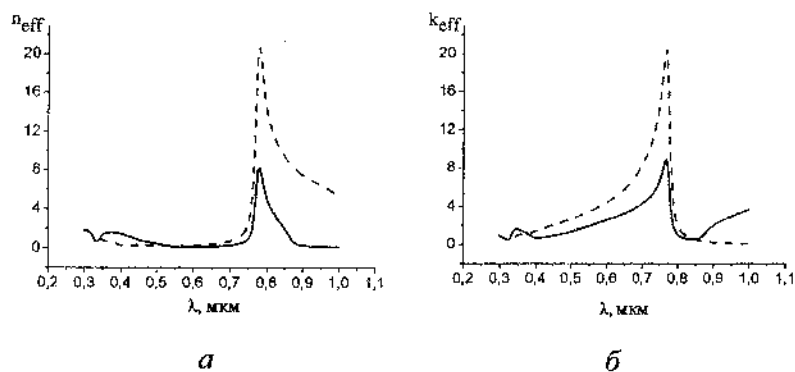


Рис. 1. Спектральная зависимость действительной (а) и мнимой (б) части эффективного показателя преломления, рассчитанной по МГ (пунктир) и в рамках КМЭС (сплошная линия), для композитного материала Ag - C₆₀ с объемной концентрацией Ag $p=0.6$

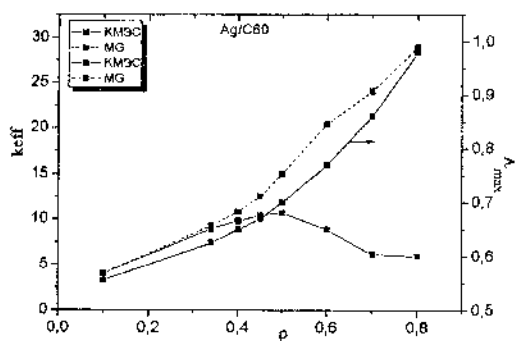


Рис. 2. Зависимости максимума k_{eff} и длины волны максимума ППРП от p для композитов Ag-C₆₀. Расчеты по МГ (пунктир) и по КМЭС (сплошная линия)

Наряду с возможностями оценки эффективной диэлектрической проницаемости и полосы ППРП композитов с различными объемными концентрациями компонентов, важным является описание электрофизических характеристик металлосодержащих нанокомпозитов,

таких как проводимость и перколяция. Расчеты эффективной удельной проводимости $\sigma_{эфф}$ для металлофуллеренов Ag-C₆₀ и Cu-C₆₀ с использованием КМЭС и приближения МГ проводились нами по формуле $\sigma_{эфф} = (\omega/4\pi)Im\epsilon_{эфф}$. Их результаты для длины волны $\lambda = 2$ мкм приведены на рис. 3. Как видно из данного рисунка, в отличие от приближения МГ, подход в рамках КМЭС позволяет определить порог перколяции в концентрационной зависимости проводимости композитов Ag-C₆₀ и Cu-C₆₀ и демонстрирует возрастание проводимости при увеличении p .

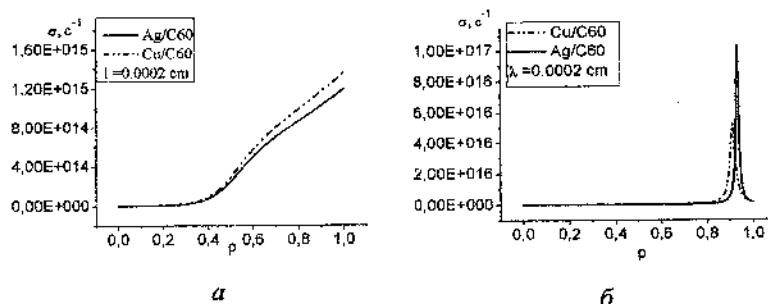


Рис. 3. Зависимость эффективной удельной проводимости $\sigma_{эфф}$ нанокompозитов Ag-C₆₀ (сплошная линия) и Cu-C₆₀ (пунктир) от объемной доли металла, рассчитанная по КМЭС (а) и МГ (б)

Следует отметить, что рассчитанная на длине волны 2 мкм в области $p = 0-0.9$ величина эффективной удельной проводимости для композита Ag-C₆₀ меньше, чем для композита Cu-C₆₀, что связано со значениями их диэлектрических постоянных в данном спектральном диапазоне [5].

Результаты теоретического моделирования спектров оптической плотности D , выполненные на основе приближения МГ и КМЭС, были сопоставлены с экспериментальными данными для изготовленных термическим испарением в вакууме композитов Ag-C₆₀ и Cu-C₆₀. Давление остаточных газов составляло 2×10^{-3} Па. Температуры подложек были комнатными. Изготовленные композиты представляли

собой тонкие пленки фуллерита с хаотически расположенными вкраплениями металлических наночастиц.

Результаты сравнения для композитов Cu-C_{60} для $p=0,25$, $p=0,4$ и $p=0,5$ приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что на эксперименте и при расчетах по КМЭС наблюдается немонотонное изменение интенсивности в максимуме полосы ПШРП. Значения D в максимумах полос ПШРП в рассчитанных спектрах выше, чем в полученных на эксперименте. Различия могут быть частично вызваны тем, что совместная конденсация металла и фуллеренов влияет как на структуру самих

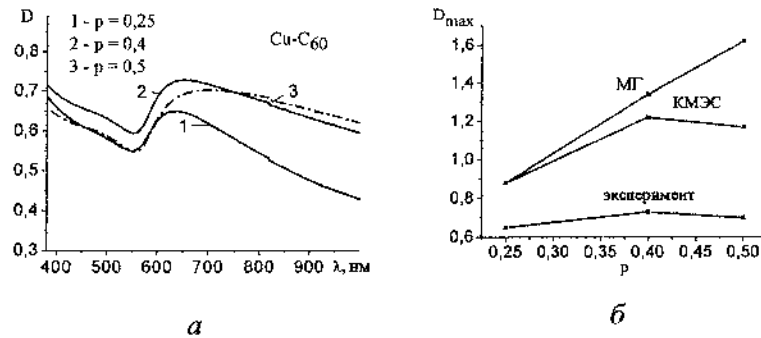


Рис. 4. Экспериментально измеренные спектры оптической плотности композитов Cu-C_{60} с толщиной ~ 23 нм (а) и концентрационная зависимость интенсивности максимума ПШРП (б)

металлических частиц, так и на условия на границе раздела металл-фуллерит, что находит свое отражение в дополнительной модификации оптических спектров.

Таким образом, в отличие от приближения МГ, подход в рамках КМЭС не только более корректно описывает спектральную и концентрационную зависимости действительной и мнимой частей комплексного эффективного показателя преломления, но и позволяет определять порог перколяции в концентрационной зависимости проводимости металлофуллереновых композитов.

Литература

1. Sheng Ping. Theory for the Dielectric Function of Granular Composite Media // *Phys. Rev. Letters*. 1980. Vol. 45, No. 1. Pp. 60–63.
2. Понявина А.Н., Качан С.М., Целеш Е.Е. Эффективная диэлектрическая проницаемость композитных материалов с произвольной объемной концентрацией включений // *Журн. прикл. спектр.* 2012. Т. 79, № 5. С. 765–773.
3. Chylek P., Srivastova V., Pinnick R.G., Wang R.T. Scattering of electromagnetic waves by composite spherical particles: experiment and effective medium approximation // *Appl. Opt.* 1988. Vol. 27, No. 12. Pp.1–9.
4. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. – 660 с.
5. Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. E.D. Palik, Orlando: Academic Press Inc., 1985.–804 p.

DIELECTRIC PROPERTIES OF PLASMONIC METAL-FULLERENE NANOCOMPOSITES

A.D. Zamkovets¹, A.N. Ponyavina¹, E.E. Tselesh¹,
E.M. Shpilevsky²

¹Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

²Heat and Mass Transfer Institute A.V. Luikov of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

Features of dielectric properties of plasmonic densely-packed nanocomposites Ag-C₆₀ and Cu-C₆₀ at the field of the matrix inversion have been studied with the use of the new combined model of the effective medium. In the near IR spectral region the percolation threshold for metal-fullerene nanocomposites was found to be available. Experimentally observed nonmonotonous change of the intensity of surface plasmon absorption resonances of Cu-C₆₀ nanocomposites in the visible spectral range was discusses.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ
С ПОМОЩЬЮ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО-
СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ НЕОДНОРОДНЫХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

И.И. Наркевич, Е.В. Фарафонтова

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, farafontova@belstu.by

Для изучения равновесных свойств наноразмерных частиц предлагается использовать двухуровневый молекулярно-статистический подход, который ранее разработан для описания макроскопических конденсированных систем с однородным и неоднородным распределением плотности.

Для описания структуры и свойств молекулярных макроскопических систем разработан двухуровневый молекулярно-статистический подход, который базируется на одновременном использовании возможностей, содержащихся в методе коррелятивных функций ББГКИ, методе условных коррелятивных функций Ротга и методе термодинамических функционалов плотности. Статистическое описание характера распределения системы многих частиц в этом подходе основывается на использовании гипотетической решетки с неизвестными параметрами, образованной совокупностью одинаковых примитивных ячеек объемами ω_i ($i = 1, 2, \dots, M$, $M = V/\omega$ – число микроячеек), на которые мысленно разбивается весь объем V изучаемой конденсированной системы. Для кристаллического состояния ее параметры, найденные оптимальным образом (например, путем варьирования соответствующих термодинамических потенциалов), определяют структуру реальных кристаллов с учетом наличия различных возможных дефектов. В случае же жидкого состояния эта решетка играет роль своеобразной системы координат, позволяющей в два этапа статистически описывать структуру жидкого состояния в духе исходной идеи Я. И. Френкеля [1], согласно которой жидкость по своим свойствам ближе к кристаллическому состоянию, чем к плотному газу. Поэтому ее можно рассматривать как квазикристалл, в котором отсутствует даль-

ний порядок. При этом на определенном временном интервале каждая частица жидкости «колеблется», т. е. статистически распределена в окрестности одного из случайно образованных узлов, которые находясь на определенных средних расстояниях, образуют в среднем некоторую гипотетическую решетку, параметры которой определяются в процессе решения системы интегральных уравнений для младших коррелятивных функций [2] и расчета свободной энергии системы. В статистической модели предполагается, что число микроячеек M больше числа молекул N сортов μ ($\mu = \alpha, \nu, \dots$), при этом свободные микроячейки считаются занятыми квазичастицами сорта ν , которые не взаимодействуют между собой и с реальными молекулами системы. Наличие гипотетической решетки позволяет описывать распределение частиц сортов μ ($\mu = \alpha, \nu, \dots, \nu$) с помощью дискретных наборов вероятностей заполнения одиночных микроячеек (n_i^μ), всевозможных пар микроячеек ($n_{ij}^{\mu\nu}$) и т. д. (первый, т. е. макроскопический уровень описания) и соответствующих наборов нормированных на единицу одночастичных, двухчастичных и т. д. функций условных распределений частиц по объемам одиночных микроячеек ($\hat{F}_{11}(\bar{q}_i^\mu)$, радиус-вектор $\bar{q}_i^\mu \subset \omega_i$), пар микроячеек ($\hat{F}_{11}^{(1)}(\bar{q}_i^\mu, \bar{q}_j^\nu)$, $\bar{q}_i \subset \omega_i$, $\bar{q}_j \subset \omega_j$) и т. д. (второй, т. е. микроскопический уровень описания). В F_{11} -приближении предполагается, что размеры микроячеек достаточно малы, поэтому числа заполнения $n_i^\mu \leq 1$. Это означает, что любая микроячейка с определенной вероятностью может быть занята какой-либо молекулой системы, либо она свободна. Полное описание распределения частиц и пар частиц по объему V осуществляется с помощью унарных F_1 и бинарных F_2 функций, областью определения которых является весь объем V системы:

$$F_1(\bar{r}_i^\mu) = n_i^\mu \hat{F}_{11}(\bar{q}_i^\mu), \quad F_2(\bar{r}_i^\mu, \bar{r}_j^\nu) = n_{ij}^{\mu\nu} \hat{F}_{11}^{(1)}(\bar{q}_i^\mu, \bar{q}_j^\nu), \quad (1)$$

где $\bar{r}_\mu = \bar{R}_i + \bar{q}_i^\mu$, $\bar{r}_\nu = \bar{R}_j + \bar{q}_j^\nu$ (\bar{R} – радиус-векторы узлов решетки).

Условные функции распределения после обрыва на втором уравнении бесконечной цепочки выражены через потенциалы $\phi_{ij}(\bar{q}_i^\mu)$ взаимодействия одной частицы в ω_i с частицами в ω_j :

$$\hat{F}_{11}(\bar{q}_i^\mu) = \frac{1}{Q_i^\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}(\bar{q}_i^\mu) \right\}, \quad (2)$$

$$\hat{F}_{11}^{(\mu)}(\bar{q}_i^\mu, \bar{q}_j^\nu) = \frac{1}{Q_{ij}^{\mu\nu}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{ik}(\bar{q}_i^\mu) + \sum_{k \neq i, j}^M \Phi_{jk}(\bar{q}_j^\nu) \right] \right\}, \quad (3)$$

где $\Phi_{ij}^{\mu\nu}$ – потенциал взаимодействия двух частиц сортов μ и ν .

После применения уравнения Гиббса – Гельмгольца получено выражение для конфигурационного интеграла системы N молекул как функционала от дискретных полей n_i^μ и $n_{ij}^{\mu\nu}$ [2]:

$$Q_N = \prod_i \omega_i^{-n_i} \prod_{\mu} \prod_i \left(\frac{Q_i^\mu}{n_i^\mu} \right)^{n_i^\mu} \prod_{\mu, \nu} \prod_{i, j \neq i} \left(\frac{Q_{ij}^{\mu\nu} n_i^\mu n_j^\nu}{Q_i^\mu n_{ij}^{\mu\nu}} \right)^{n_{ij}^{\mu\nu}/2}, \quad i, j = 1, 2, \dots, M. \quad (4)$$

Здесь μ и ν определяют сорта молекул и квазичастиц, отвечающих за вакансии или другие точечные дефекты в кристаллах и дырки в жидкостях, возникающие то тут, то там в виде малых полостей или разрывов [1]. Функционал свободной энергии (4) однокомпонентной системы из молекул сорта a имеет вид ($n_i^a = n_i$, $n_i^v = 1 - n_i$):

$$F\{n_k\} = \sum_{i=1}^M f_i\{n_k\} = \theta \sum_{i=1}^M [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] + \sum_{i=1}^M f_i^*\{n_k\}. \quad (5)$$

Здесь $f_i\{n_k\}$ – функционал средней плотности свободной энергии в микроячейке ω_i , а вспомогательный функционал $f_i^*\{n_k\}$ выражается через $Q_i = Q_i^a$, среднее значение функции $f_{ij} = \exp\{-\Phi_{ij}(\bar{q}_i)/\theta\}$ и двухъячеечные числа заполнения $n_{ij}^{\mu\nu}$:

$$f_i^* = -\theta \left[n_i \ln Q_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M (n_i + n_j - n_{ij}^{aa}) \ln \langle f_{ij} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M \sum_{\mu} \sum_{\nu} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^\mu n_j^\nu} \right], \quad \mu, \nu = a, v. \quad (6)$$

В результате варьирования функционала свободной энергии по $n_{ij}^{\mu\nu}$ получено выражение, которое в соответствии с известным утверждением Боголюбова устанавливает функциональную связь между старшими коррелятивными функциями (здесь числами $n_{ij}^{\mu\nu}$) и унарной функцией (здесь числами n_i^μ):

$$n_{ij}^{\alpha\nu} = \frac{1}{2} \left\{ [(n_i^\nu - n_j^\nu) - A_j^{-1}] + \sqrt{[(n_i^\nu - n_j^\nu) - A_j^{-1}]^2 + 2n_i^\alpha n_j^\nu A_j^{-1}} \right\}, \quad (7)$$

$$A_{ij} = \langle f_{ij} \rangle - 1, \quad n_i^\mu = n_{ij}^{\mu\alpha} + n_{ij}^{\mu\nu}, \quad \mu = \alpha, \nu. \quad (8)$$

Потенциалы средних сил ϕ_{ij} находятся из решения интегрального уравнения.

Применение двухуровневого статистического подхода к описанию малых конденсированных систем (наночастиц). При статистическом описании однокомпонентной макроскопической однородной системы величины n_i^μ и Q_i^μ не зависят от номера i , т. к. являются константами, зависящими только от термодинамических параметров (температуры $\theta = kT$ и молекулярного объема $\nu = V/N$). При этом двухъячеечные величины $n_{ij}^{\mu\nu}$ и $Q_{ij}^{\mu\nu}$ зависят и от взаимного расположения микроячеек ω_i и ω_j .

При описании структуры и характеристик малой системы, занимающей ограниченный объем, например, наночастицы [3] следует учитывать неоднородное распределение молекул по микроячейкам. Таким образом, одноячеечные числа заполнения n_i^μ образуют поле, изменяющиеся на расстояниях, которые больше молекулярных размеров, т. е. это поле описывает макроскопическое распределение средней плотности конденсированной наночастицы. Соответственно величины Q_i^μ и $Q_{ij}^{\mu\nu}$, а, следовательно, и двухъячеечные вероятности $n_{ij}^{\mu\nu}$ становятся функционалами от поля средней плотности в малой системе. В качестве примера применения двухуровневого подхода рассмотрим сферическую наночастицу радиуса R с радиальным распреде-

лением чисел заполнения $n_l = n(r_l)$, где r_l — радиус координационный сферы или тонкого слоя с номером l .

В первом приближении не будем учитывать возможную зависимость формы и размеров микроячеек от радиуса r_l ($\omega_l = \omega$), тогда числа n_l оказываются пропорциональными плотности ρ_l ($n_l = \omega_l / v_l = \omega \rho_l$). Далее в выражении (6) от суммирования по микроячейкам перейдем к суммированию по сферам или слоям радиусов r_l , содержащих Z_l микроячеек (узлов решетки) и учтем зависимость плотности f_l^* от чисел заполнения в трех соседних сферах (слоях):

$$F\{n_m\} = \theta \sum_{l=1}^L Z_l (n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln(1 - n_l)) + \sum_{l=1}^L Z_l f_l^*(l-1, l, l+1). \quad (9)$$

Для определения профиля плотности $\rho_l = n_l / \omega$ наночастицы, содержащей N молекул, воспользуемся термодинамическим функционалом $\Omega = F - \mu N$. Варьируя функционал

$$\Omega\{n_m\} = F\{n_m\} - \mu \sum_{l=1}^L Z_l n_l \quad (10)$$

по числу заполнения n_k в сфере или слое с номером k , получим

$$\theta Z_k (\ln n_k - \ln(1 - n_k)) + \sum_{l=k-1}^{l=k+1} Z_l \frac{\delta f_l}{\delta n_k} - \mu = 0. \quad (11)$$

Это уравнение, в общем случае являющееся интегральным уравнением, в рассматриваемом приближении может быть представлено в виде уравнения для второй разности, соответствующей дифференциальному уравнению второго порядка. Полученное вариационное уравнение (11) с учетом соответствующих приближений для плотности (формула (6)) может быть решено с использованием соответствующего численного алгоритма.

В заключении отметим, что общая схема статистического описания неоднородности среды в малых системах может быть видоизменена таким образом, чтобы учесть возможное изменение параметров решетки и ее «разрыхление» вблизи поверхности кристаллической или аморфной наночастицы [1].

Литература

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
2. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14 / И.И. Наркевич. – СПб., 1993. – 242 л.
3. Пенязьков О.Г. Образование наночастиц при низкотемпературном пиролизе фемтолитровых капель водных растворов: Препринт №1 / О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко. – Минск, 2013. – 34 с.

RESEARCH INTO CHARACTERISTICS OF NANOPARTICLES WITH THE HELP OF THE TWO-LEVEL MOLECULAR- STATISTICAL APPROACH FOR INHOMOGENEOUS CONDENSED SYSTEMS

I.I. Narkevich, E.V. Farafontova

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The two-level molecular-statistical approach is proposed to be used to study the equilibrium properties of nanoparticles. This approach has been developed to describe the macroscopic condensed systems with homogeneous and inhomogeneous density distribution.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА**

**Д.В. Соловей, С.А. Филатов, Е.В. Батырев, Г.С. Кучинский,
О.С. Филатова, А.А. Гункевич, М.Н. Долгих**
Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь; fil@hmti.ac.by

Разработан метод темплатного синтеза пористых углеродных аэрогелей, на основе поликонденсации резорцина с формальдегидом, обладающих высокоразвитой структурой поверхности. Исследования морфологических и теплофизических характеристик полученных углеродных материалов показали, что характерная удельная поверхность образцов составляет 900–1000 м²/г, характерная плотность 880–950 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0.035 Вт/(м·К), размер микропор 2–4 нм, толщина стенок варьируется в пределах 10–600 нм. Рассмотрены механизмы теплопроводности и разработана модель, описывающая транспорт тепла по углеродному каркасу аэрогелей.

Разработка и получение наноматериалов и нанокомпозитов с заданными физико-химическими свойствами находится в центре внимания исследователей и технологов развитых стран. В связи с этим все больший интерес вызывают пористые углеродные материалы, перспективность применения которых определяется их высокой удельной поверхностью, определяемой объемом и размером микро- и мезопор. На протяжении последних лет интерес исследователей обращен к получению углеродных мезопористых материалов, методом темплатного синтеза, которые характеризуются высокими значениями удельной поверхности, объема пор и однородным распределением пор по размерам, проявляют повышенную термическую стабильность и электропроводность.

Физический механизм темплатного (*template* — шаблон) синтеза подразумевает, что упорядоченная молекулярная матрица влияет на форму и взаимное расположение наночастиц, ограничивая

рост новой фазы в определенных направлениях при процессах поликонденсации, когда строение образующегося полимера и кинетика поликонденсации определяются макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредственном контакте с одним или несколькими молекулами мономеров и растущими цепями. С использованием такого подхода можно получить нанокомпозит, который содержит наночастицы или нанопоры определенной формы и размера с упорядоченным расположением, в то время как традиционно получение пористого углеродного материала включает в себя активацию природных углей высокосольной биомассы на воздухе или в инертной атмосфере, смешивание карбонизированной биомассы с карбонатом щелочного металла или смесью карбонатов щелочных металлов, термообработку смеси при температуре 700 – 1000 °С в инертной атмосфере, отмывку и сушку.

Предлагаемый метод темплатного синтеза позволяет получить углеродный материал с заданными свойствами путем варьирования текстурных характеристик темплата, в качестве которого используют углеродсодержащий предшественник. При этом получаемые углеродные материалы обладают структурой пор, повторяющей строение темплата, а их удельная поверхность может превышать 2000 м²/г, а объем пор – 2,0 см³/г.

Первые коммерчески доступные углеродные материалы с низкой плотностью и низкой теплопроводностью – углеродные аэрогели – впервые были получены пиролизом органических аэрогелей при температурах от 250 до 600 °С из резорцинформальдегидной смолы в токе азота с последующей высокотемпературной активацией углекислым газом при 900–1000°С [1 – 3]. Для получения углеродных аэрогелей с уникальными теплофизическими свойствами углеродсодержащий предшественник (фенол или резорцин) сшивают формальдегидом, а образовавшийся в результате поликонденсации полимер после сверхкритической сушки подвергают пиролизу. Синтезированный углеродсодержащий материал обладает организованной наноструктурой, размер пор которого может варьироваться от 4 до 100 нм [4, 5].

Состав, структура и свойства фенол- и резорцинформальдегидных смол, используемых в качестве темплатов, определяются природой и соотношением исходных компонентов, а также условиями синтеза

(среда, тип и количество катализатора, температура и т. п.). Исходными фенолами обычно служат собственно фенол и его алифатические производные – алкилфенолы (крезолы, ксиленолы, 4-третбутилфенол), имеющие два или три активных атома водорода в о- или п-положениях к гидроксильной группе, дигидроксibenзолы (в частности, резорцин), бисфенолы и фенолфталеины, производные фенолов – танины, продукты гидролиза лигнина, продукты пиролиза каменного угля и сланцев. Формальдегид CH_2O вводят в реакцию чаще всего в виде водного раствора (формалина) различной концентрации, стабилизированного метанолом. Основные стадии поликонденсации фенолов при образовании фенолформальдегидных смол включают: взаимодействие CH_2O с фенольными ядрами по активным атомам водорода с образованием фенолов, содержащих гидроксиметильные (метилольные) группы; конденсацию этих групп между собой или с активными атомами водорода фенольных ядер с образованием метиленовых или диметиленоксидных мостиков (рис. 1). При этом, кислотные катализаторы резко ускоряют обе стадии процесса, а щелочные катализаторы – только первую стадию, замедляя реакцию конденсации.

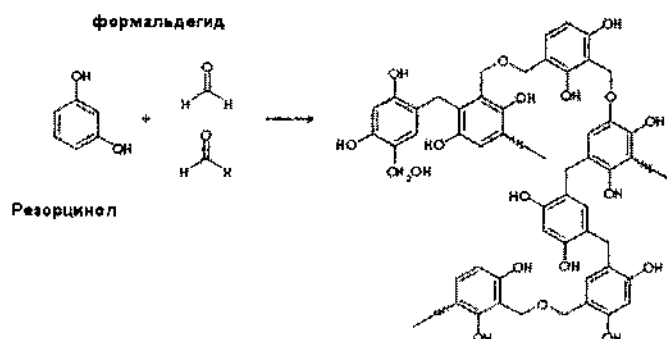


Рис. 1. Типичная схема поликонденсации резорцинформальдегидного прекурсора углеродного ксерогеля методом темплатного синтеза

Повышение температуры увеличивает скорость всех реакций, протекающих при поликонденсации фенолформальдегидных или резорцинформальдегидных смол. В зависимости от числа активных атомов водорода в фенольном ядре, молярных соотношений исходных

реагентов, скорости и глубины прохождения реакций могут образовываться многообразные промежуточные и конечные продукты, различающиеся химическим составом и степенью полимеризации от мономерных метилфенолов до полиметил- или полидиметиленоксидфенолов.

Органические гели, используемые для создания углеродных ксерогелей методом темплатного синтеза, были получены в результате поликонденсации резорцина с формальдегидом в присутствии катализатора при мольном отношении резорцин/формальдегид и массовом отношении резорцин/вода 0,5 и 0,4 соответственно. Формальдегид использовался в виде водного раствора, стабилизированного присутствием 10–15 % метанола. Для получения золь резорцин (чистота 98–99%) растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли водный раствор формальдегида (36,5 %), pH полученного раствора изменяли до 5,5 или 6,5 добавлением раствора карбоната натрия (5M или 1M). Далее золь в герметичном сосуде помещали в сушильный шкаф при 90 °C. Сформированный в течение 1 – 2 суток гель промывали, погружая в дистиллированную воду на 2 ч и помещали в трубчатую печь в поток азота (или CO₂) на 6–10 ч при 90 °C. Образовавшийся гель (ксерогель) подвергали пиролизу при 800 °C в потоке азота (CO₂).

В результате были получены пористые углеродные материалы с регулируемой в широком диапазоне кажущейся плотностью, которая составляла для разных образцов 80 – 95 мг/см³. Для характеристики пористой структуры в работе были использованы адсорбционно-структурные методы – по сорбции бензола и азота. Измерения удельной поверхности проводили на установке ASAP-2020 (Micrometrics) по адсорбции азота при 77 К после предварительной обработки образцов при 300 °C и остаточном давлении менее 0,001 мм рт.ст. до прекращения газовой выделенной без контакта с атмосферой после тренировки, с расчетом суммарной поверхности, объема микропор (с размером менее 2 нм) и поверхности мезопор, остающейся после заполнения микропор азотом (рис. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированные образцы обладают развитой микропористой структурой, полуширина микропор колеблется от 2 до 3 нм.

Электронно-микроскопические исследования показали, что исследуемые образцы имеют ячеистую структуру с высокой однородностью. Наличие макропор обуславливает высокую общую пористость и соотношение между истинной и кажущейся плотностью, которое составляет 90–95%. На основании данных электронной микроскопии была рассчитана толщина стенок углеродных аэрогелей, которая варьировалась в широких пределах – от 10 до 600 нм (рис. 3 и 4).

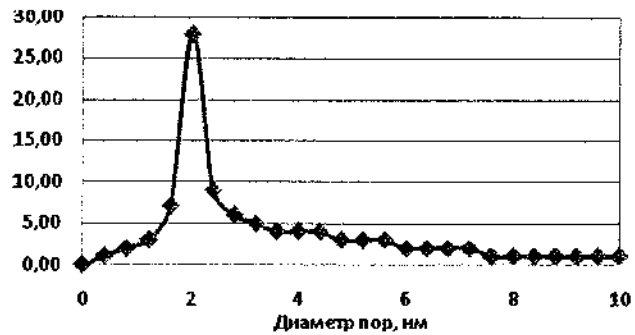


Рис. 2. Характерное распределение пор по размерам исследуемых образцов, полученных методом темплатного синтеза

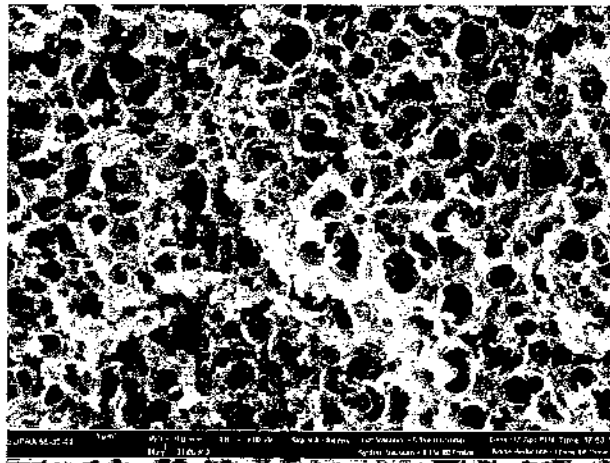


Рис. 3. Характерная микроструктура углеродного аэрогеля

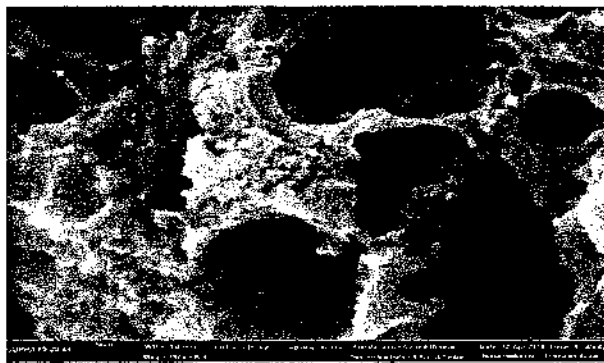


Рис. 4. Характерная микроструктура углеродного ксерогеля

Для экспериментальных исследований теплофизических характеристик использовались модифицированные измеритель теплоемкости ИТ-С-400 и измеритель теплопроводности ИТ-λ-400, предназначенные для определения теплопроводности и теплоемкости твердых материалов при температурах от -100 до $+400$ °С. Градуировка, управление ходом эксперимента, обработка экспериментальных данных и формирование отчета о результатах исследования при помощи этих приборов автоматизированы с целью уменьшения ошибок, связанных с влиянием экспериментатора на процесс измерений (рис. 5).

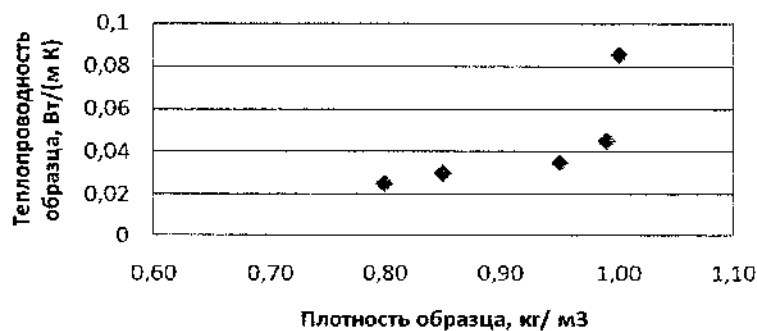


Рис. 5. Характерная зависимость теплопроводности образца от плотности

Характерные результаты измерений мезопористых образцов до и после графитизации приведены в таблице.

Свойства мезопористых образцов до и после карбонизации

Свойства материала	До карбонизации	После карбонизации
Плотность, г/см ³	1,25 – 1,38	0,88 – 0,950
Модуль упругости, ГПа	3 – 5	8 – 10
Деформационная теплоустойчивость, °С	140 – 180	800 – 850
Температура начала деструкции, °С	250 – 300	950 – 970
Температурный коэффициент линейного расширения, К	$(6-9) \cdot 10^{-5}$	$(3-4) \cdot 10^{-5}$
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,2 – 2,0	0,7 – 0,9
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,12 – 0,25	0,025 – 0,045
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	$10^{11} - 10^{12}$	$10^6 - 10^7$

Для большинства исследованных образцов характерная удельная поверхность 900 – 1000 м²/г, характерная плотность 880 – 950 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,035 Вт/(м·К), характерный размер микропор 2 – 4 нм.

Для численного моделирования процессов теплопроводности углеродных наноматериалов, полученных методом темплатного синтеза, использовался пакет Elcut (ООО «Тор») (рис. 6).

При изучении влияния размера пор на эффективную теплопроводность мезопористого углеродного ксерогеля использовалась модель со сферической геометрией пор (рис. 7).

Характерное полученное решение, описывающее транспорт тепла по углеродному каркасу модели и соответствующее распределение температуры, показано на рис. 8, а характерное решение с учетом конвекции в микро- и мезопорах – на рис. 9.

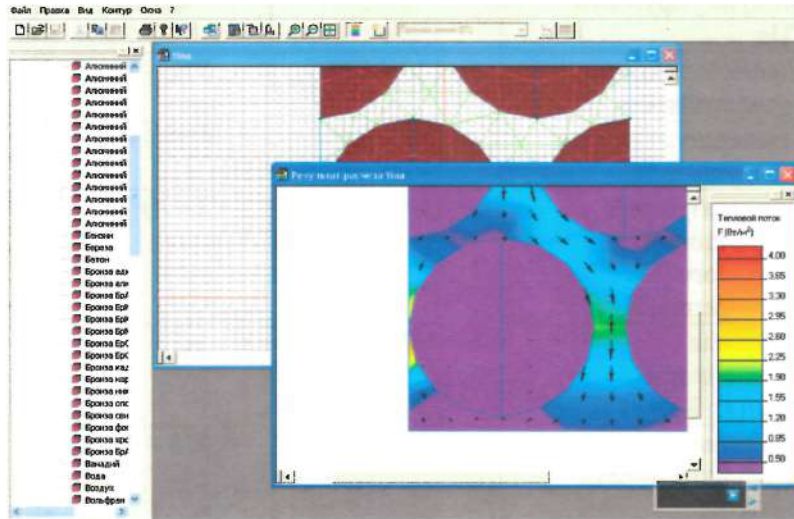


Рис. 6. Рабочее окно программы Elcut с моделью теплопроводной структуры

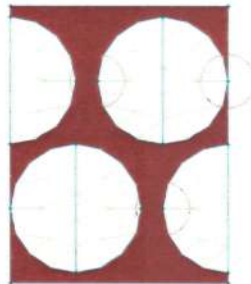


Рис. 7. Геометрия модели мезопористой углеродной среды (выделен углеродный каркас с порами диаметром 2 нм)

Анализ полученных решений позволяет объяснить механизмы теплообмена в образцах, высокую зависимость результатов экспериментальных исследований мезопористых углеродных ксерогелей от условий их синтеза, времени нахождения в воздушной атмосфере и влажности окружающей среды. Для получения достоверной информации о теплопроводности образцов необходимо проводить исследования в сухой стандартной атмосфере после дегазации образцов.

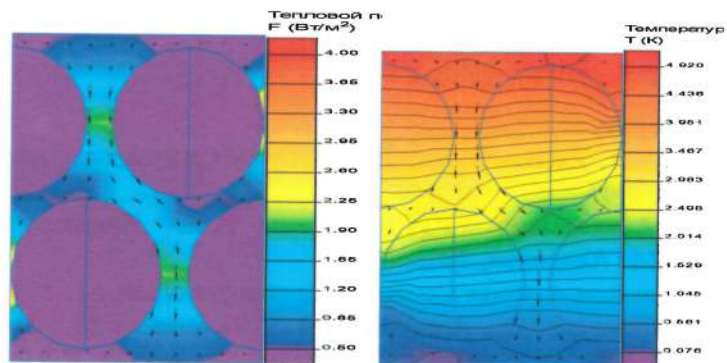


Рис. 8. Характерное решение, описывающее транспорт тепла по углеродному каркасу модели

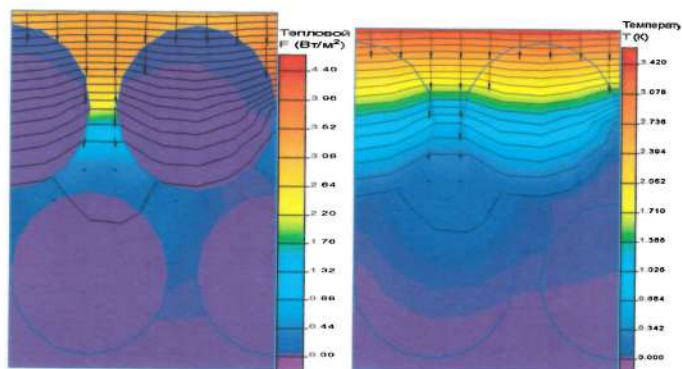


Рис. 9. Характерное модельное решение, описывающее транспорт тепла по углеродному каркасу модели с учетом конвекции и радиационного теплообмена в порах

По изотермам сорбции получены структурные характеристики углеродных мезопористых материалов: объемы микро- и мезопор, геометрическая поверхность микропор. Подтверждено, что помимо наличия большого количества макропор исследуемые материалы имеют развитую микропористую структуру, которая формируется на стадии поликонденсации прекурсора и обуславливает высокую удельную поверхность.

Полученные материалы могут быть использованы в качестве носителей катализаторов, электродных материалов суперконденсаторов и селективных сорбентов.

Литература

1. Сид Дж.В., Эвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия М.: Академкнига, 2007.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
4. Galvo E.G., Arenillas J.A., Rahman P.M. Designing Nanostructured Carbon Xerogels // *Nanomaterials, InTech, Rijeka*. 2011. Chapter 9. Pp. 87 – 234.
5. Pekala R.W.F., Alviso J.C., Tran C.T. Carbon aerogels for electrochemical applications // *J. of Non-Crystalline Solids*. Vol. 225. Pp. 74–80.

**THERMAL CHARACTERISTICS
OF CARBON NANOSTRUCTURIZED MATERIALS
OBTAINED BY TEMPLATE SYNTHESIS**

**D.V. Solovei, S.A. Filatov, Y.V. Batyrev, G.S. Kuchinski,
O.S. Filatova, A.A. Gunkevich, M.N. Dolgikh**
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy
of Sciences of Belarus, Minsk

A template synthesis method for fabrication of porous carbon aerogels based on polycondensation of resorcinol with formaldehyde having a highly developed surface structure has been developed. Investigation of a morphological and thermal characteristics of the obtained carbon material showed that the specific characteristic of the sample surface is 900–1000 m²/g, a density characteristic is about 880–950 kg/m³, thermal conductivity coefficient is 0.035 W/(m·K), the size of the micropores is 2–4 nm, walls thickness ranges from 10 to 600 nm. The mechanism of thermal conductivity and a model of the heat transport by the carbon skeleton of aerogels was researched and developed.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ В УГЛЕРОДНО-ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

Э.М. Шпилевский, С.А. Филагов, Г.С. Кучинский, М.Н. Долгих
Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, eshpilevsky@rambler.ru

Приведены результаты численного моделирования теплофизических процессов в области электрического разряда при синтезе фуллеренов в неравновесных условиях. Описана экспериментальная установка синтеза фуллеренов в импульсном электрическом разряде при пониженном давлении. Приведены результаты исследования влияния параметров синтеза на его эффективность.

Все современные технологии получения фуллеренов основаны на испарении графита в атмосфере инертного газа с последующей «конденсацией» и формированием новых аллотропных форм углерода.

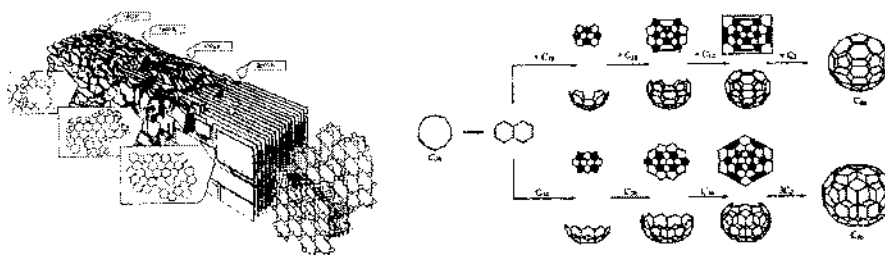


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода и наиболее вероятные механизмы сборки фуллеренов [1-3]

Использование дуги постоянного тока между графитовыми электродами в среде буферного газа (гелий с добавками водорода при давлении $10^2 - 10^5$ Па) позволяет получить температуры 4000 – 6000К достаточные для испарения графита и синтеза фуллеренов в неравновесных условиях, которые определяют кинетику и механизм

синтеза. Для численного моделирования теплофизических процессов в углеродно-гелиевой плазме использовался программный пакет Elcut (ООО «Тор»), в предположении о квазистационарном состоянии электродов, осесимметричности задачи и постоянной скорости эрозии материала с поверхности электродов. Это позволило при моделировании теплообмена в области электрического разряда записать уравнения непрерывности в общей форме:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot (p\vec{u}) = S_m, \quad (1)$$

в цилиндрических координатах:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (pru_r) + \frac{\partial}{\partial z} (pu_z) = S_m \quad (2)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (pru_r) + \frac{\partial}{\partial z} (pu_z) = 0 \quad (3)$$

и с учетом двумерности модели

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{u_z}{p} \frac{\partial p}{\partial z} - 2V - \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

Это позволяет записать уравнения импульса для плазмы в общей форме [4]:

$$\frac{d(p\vec{u})}{dt} = -\vec{v}P + \overline{v^2}(2\mu\vec{u}) + \vec{v} \cdot (\mu\vec{v} \times \vec{u}) + p\vec{g} + \vec{j} \times \vec{B} + p\vec{f} \quad (5)$$

$$P = \frac{pRT}{M} \quad (6)$$

$$\vec{v} \cdot (p\vec{u}\vec{u}) = -\vec{v}P + \mu\overline{v^2}\vec{u} + p\vec{g} + \vec{j} \times \vec{B} \quad (7)$$

$$p \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right) + p\vec{g}_r - j_z B_\theta + pf_r, \quad (8)$$

$$p \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right) + p\vec{g}_z + j_r B_\theta + pf_z, \quad (9)$$

В результате, для двумерной модели получим:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(pu_z) - 2V - \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0, \quad (10)$$

$$p \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) - pu_z \frac{\partial v}{\partial z} - pV^2 - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad (11)$$

$$pc_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) - pc_p u_r \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{i=1}^{n_g} (c_{pi} p Y_i V_i \frac{\partial T}{\partial r} + \omega_i h_i) + S_h - \quad (12)$$

$$Q_{rad} = 0,$$

$$p \frac{\partial v_i}{\partial t} = M_i \omega_i, \quad (13)$$

Основные параметры реактора для синтеза фуллеренов, используемые в модели, приведены в таблице.

Параметры модели реактора для синтеза фуллеренов

Постоянная	Обозначение	Значение
Диаметр анода	$2r_A$	6–7 мм
Диаметр катода	$2r_C$	6–16 мм
Длина анода	l_A	15–70 см
Длина катода	l_C	15–30 см
Длина реактора	$l_C + l_A + l_g$	39–100 см
Диаметр реактора	$2r$	13.6–30 см
Сила тока	I	60–100 А
Давление	P	100–800 мбар
Расстояние между анодом и катодом	l_g	1–12 мм
Температура на концах анода и катода	T_A	3300–3800 К
Температура стенок	T_W	350 К

Геометрия расчетной модели и формализованная модель разрядного промежутка сформированная в Elcut приведены на рис. 2.

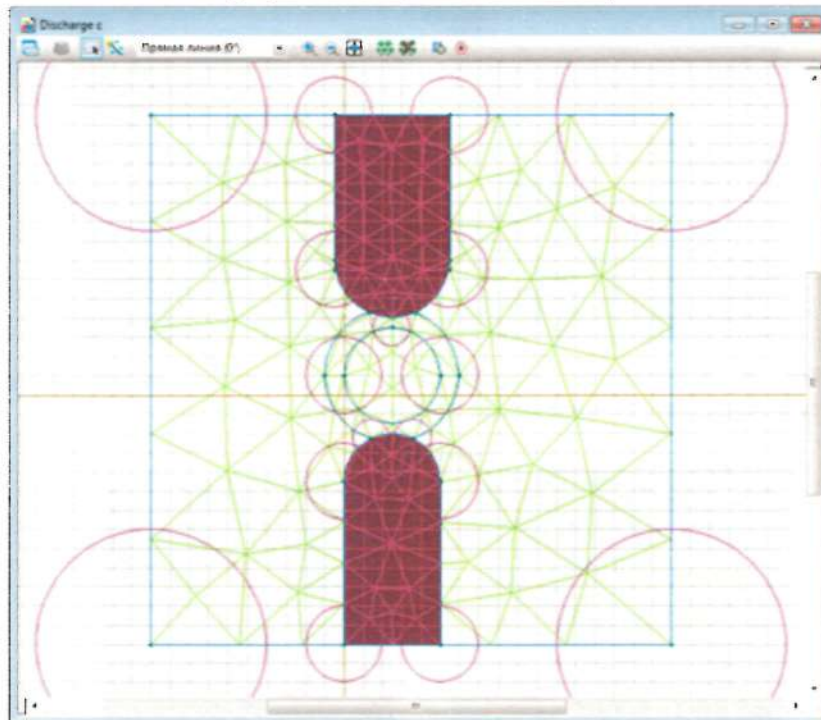
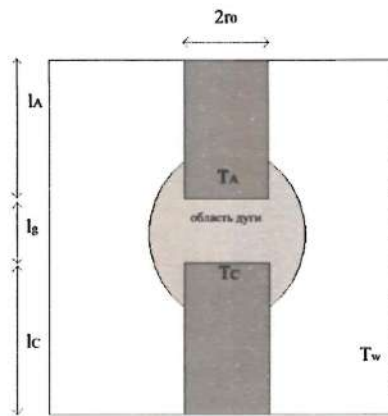


Рис. 2. Формализованная модель разрядного промежутка

Результаты численного моделирования приведены на рис. 3–5.

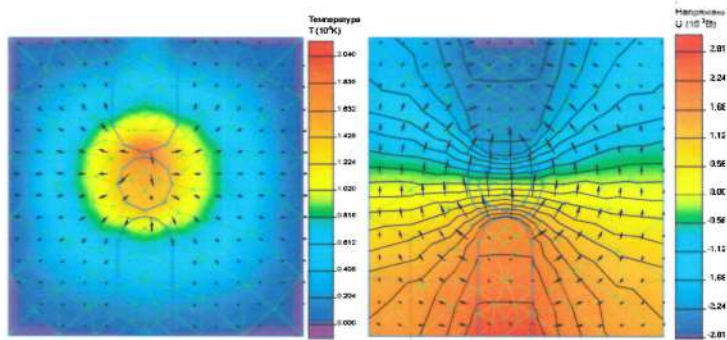


Рис. 3. Распределение температуры и мгновенное распределение потенциала в реакторе

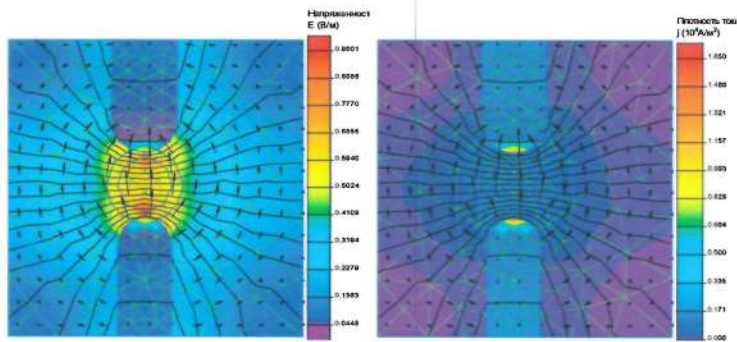


Рис. 4. Характерное максимальное распределение напряженности электрического поля и плотность тока в реакторе

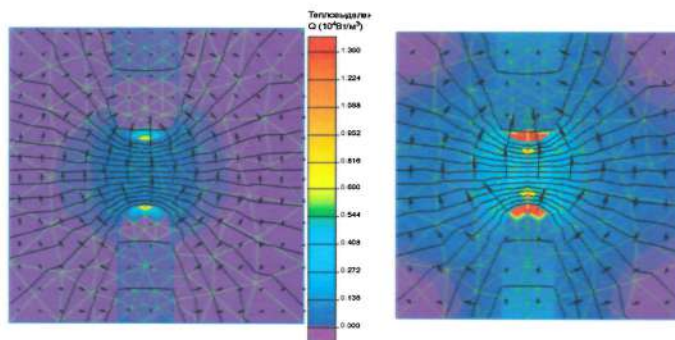


Рис. 5. Тепловыделение на электродах и распределение температуры по электродам

Для исследования оптимальных условий синтеза фуллеренов была создана экспериментальная установка синтеза фуллеренов в импульсном электрическом разряде при пониженном давлении, рис. 6. Для формирования разряда использован модифицированный источник ИВС-23, позволяющий сформировать регулярный высоковольтный разряд в рабочем зазоре величиной до 3 мм, состоящий из 2–3 разрядных импульсов за полупериод напряжения сети. Эффективное напряжение на электродах – $(13,85 \pm 0,35)$ кВ.

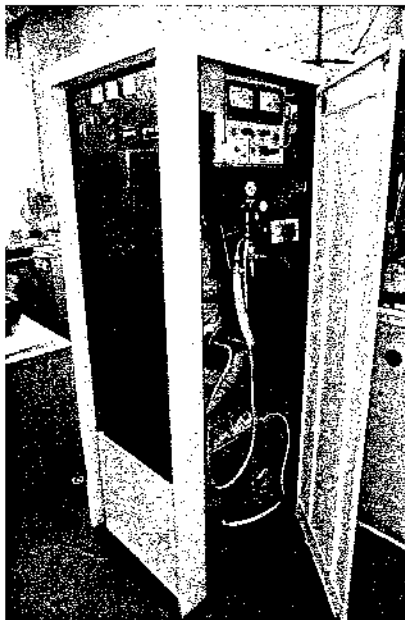


Рис. 6. Общий вид установки синтеза фуллеренов

Особенностью разработанной установки является система формирования электрического разряда в виде импульсов заданной формы, амплитуды и частоты, возбуждающих в разрядном промежутке плазму, обеспечивающую испарение графитовых электродов с постоянной скоростью, высокую стабильность мощности подводимой к разрядному промежутку камеры и, соответственно, более высокую воспроизводимость условий синтеза фуллеренов при длительной работе установки, рис. 7.

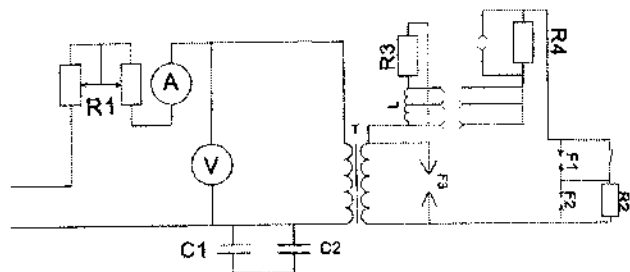


Рис. 7. Модифицированная схема источника питания

В процессе работы промежутки между рабочими графитовыми электродами F2 шунтируются резистором R2, а конденсаторы C1, C2 заряжаются напряжением, поступающим от высоковольтного трансформатора Т. Напряжение на конденсаторах C1, C2 прикладывается к вспомогательному разряднику F1 и разряде вспомогательного разрядника F1 напряжение на конденсаторах оказывается приложенным к резистору R2, и к промежутку F2.

Необходимым условием формирования фуллеренов в установке является предварительная дегазация электродов в вакууме при пропускании тока короткого замыкания. Контроль образцов фуллереновой сажи, осажденной на охлаждаемых стенках реактора, осуществлялся с помощью ИК-Фурье спектрометра с Рамановским модулем Nicolet Nexus. На рис. 8 – 9 приведены характерные спектры образцов фуллереновой сажи.

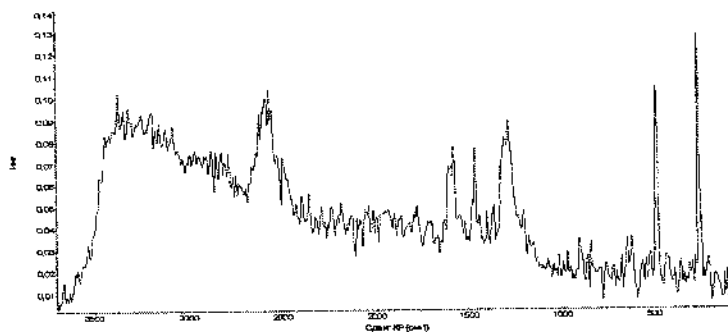


Рис. 8. Рамановский спектр образца фуллереновой сажи с большим количеством графита

Проведенные исследования показали, что зависимость эффективности образования фуллеренов от давления газа носит сложный характер. При низких давлениях $p < 50$ Торр, с уменьшением давления эффективность образования быстро уменьшается из-за уменьшения времени достижения углеродными кластерами стенки реактора, рис. 10–12.

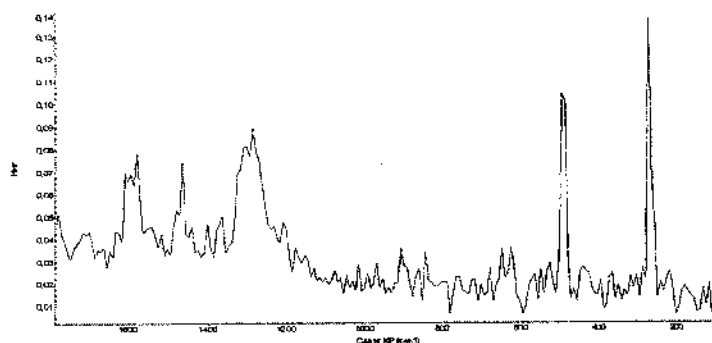


Рис. 9. Рамановский спектр образца фуллереновой сажи при оптимальной форме электрического разряда

При больших давлениях $P > 500$ Торр эффективность образования снижается с ростом давления из-за уменьшения диффузионной скорости реакций между кластерами. Необходимые давления гелия объясняются условиями образования анодного пятна.

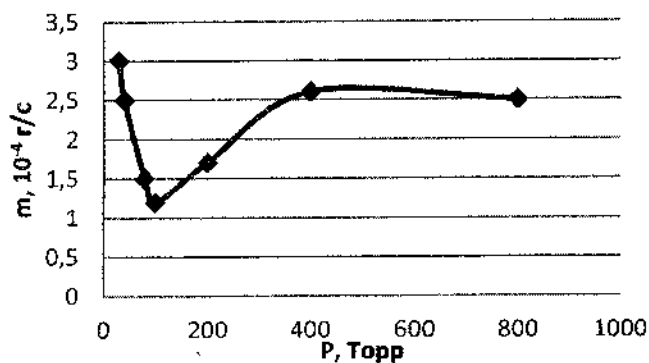


Рис. 10. Характерная зависимость изменения сажеобразования от давления гелия в рабочей камере (для тока ~ 50 А)

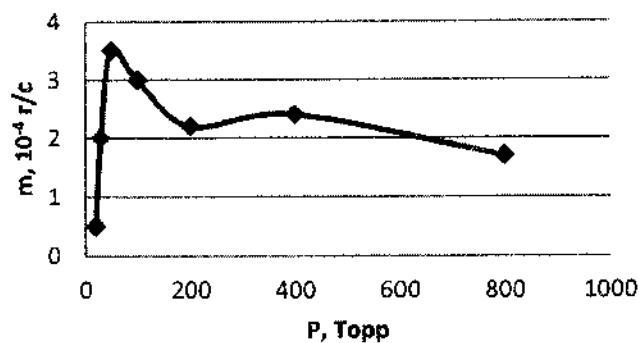


Рис. 11. Характерная зависимость изменения сажеобразования от давления гелия в рабочей камере (для тока ~ 80 А)

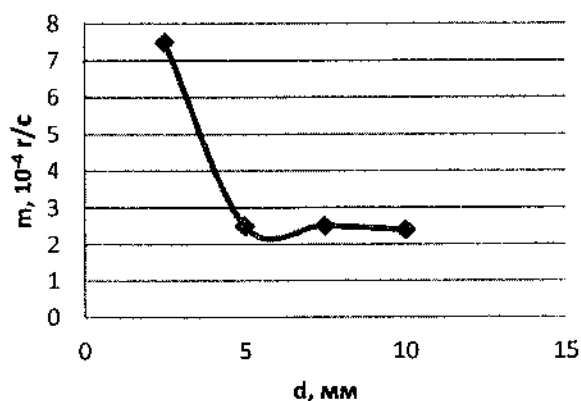


Рис. 12. Зависимость эффективности образования фуллеренов от межэлектродного расстояния, $P_{\text{He}}=100$ торр

При использовании гелия низкой чистоты (с содержанием азота ($\sim 10\%$), водорода и кислорода ($\sim 1\%$)) эффективность образования фуллеренов уменьшается.

Исследования по оптимизации длины межэлектродного промежутка показывают, что при малых расстояниях увеличивается число микрочастиц углерода. Зависимость эффективности образования фуллеренов от тока дуги имеет максимум,

увеличивающийся по амплитуде и сдвигающийся в область меньших токов при уменьшении диаметра анода.

Проведенные эксперименты показали, что для эффективной работы поверхность реактора должна иметь температуры не выше 800 К при синтезе фуллеренов C_{60} и не выше 900 К для синтеза фуллеренов C_{70} . Для предотвращения конденсации аморфного углерода на электродах их температура должна быть выше 1100 К.

Литература

1. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. The success in synthesis of macroscopic quantities of C_{60} //Chem.Phys. Let. 1990. Vol. 170. P. 167.
2. Kratschmer W., et al., Solid C_{60} : a new form of carbon. //Nature. 1990. Vol. 347.-P. 354.
3. Yamaguchi Y., Maruyama S., A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process. 1998. – Pp. 286–290.
4. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. //Наука. 1987. – С. 286–271.

OPTIMISATION OF FULLERENE SYNTHESIS PROCESSES IN CARBON-HELIUM PLASMA OF PULSED DISCHARGE

E.M. Shpilevsky, S.A. Filatov, G.S. Kuchinski, M.N. Dolgikh
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy
of Sciences of Belarus, Minsk

Results of numerical simulation of thermal processes in electric discharge zone of fullerene synthesis under nonequilibrium conditions are presented. Experimental facility for fullerene synthesis using pulsed discharge under lower pressure is described. Results of analysis of synthesis parameters effects on its performance are presented.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.А. Базалий, Г.Д. Ильницкая, Н.А. Олейник
Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН
Украины, ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, Украина
oleynik_nonna@ukr.net; bazgal@ukr.net

Представлены результаты исследования электрофизических характеристик и элементного состава углеродных композиционных наноматериалов (нанопорошков ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза и многостенных углеродных нанотрубок).

Развитие медицины, экологии, электроники, оптики и компьютерной техники требует создания большого разнообразия специальных порошков, паст, суспензий и наполнителей на основе нанопорошков углеродных материалов (УНМ) с разными функциональными характеристиками. Поэтому изучение характеристик, от которых зависит эффективность применения УНМ, является актуальной задачей и имеет прикладное значение для разработки процессов очистки, модифицирования и управления свойствами поверхности, создания новых материалов и устойчивых суспензий.

Углеродные наноматериалы (УНМ) алмазные нанопорошки детонационного синтеза (АСУД) и углеродные нанотрубки (УНТ) различных модификаций и марок изготавливают во многих странах.

Как известно, на физико-химические свойства углеродных наноматериалов существенно влияют природа химических соединений и виды воздействий при их синтезе, изготовлении и модифицировании [1–3].

Цель настоящей работы – исследование электрофизических

характеристик и элементного состава нанопорошков УНМ различного генезиса.

Исследовали образцы нанопорошков УНМ (алмазных нанопорошков марок АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95, АСУД-99 и нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А, МУНТ-В, МУНТ-С), изготовленных в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины из продукта детонационного синтеза алмаза (АСУД) и продукта синтеза углеродных нанотрубок (МУНТ) фирмы «АЛИТ» (г. Житомир, Украина).

В работе использовали комплекс известных экспериментальных методов исследования удельных электрического сопротивления и магнитной восприимчивости, электрокинетического потенциала, массовой доли примесей в виде несгораемого остатка. Электрокинетический потенциал определяли методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» фирмы «Mikromeritics». Адсорбционно-структурные характеристики определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA); элементный состав – рентгено-флуоресцентного анализатора NITON (Termo Scientific, USA).

Результаты определения элементного состава исследуемых образцов УНМ представлены в табл.1.

По результатам анализа элементного состава образцов УНМ (табл.1) видно, что общее содержание углерода в нанопорошках УНМ находится в пределах 87,7–98,4 мас.%. Общее содержание примесей определяемых элементов (Fe, Ti, Cr, V, Ca, W, Rb, Zr, Nb, Sr, Mo, Ni) в порошках АСУД не превышает 4,2 мас.%, в порошках МУНТ общее содержание примесей от 10,3 до 12,3 мас.%, в том числе содержание примеси никеля от 2,8 до 10,8 мас.%.

В табл. 2 и 3 приведены физико-химические, адсорбционно-структурные, электрофизические характеристики исследуемых образцов УНМ (нанопорошков марок АСУД и МУНТ) и образцов их продукта синтеза.

Элементный состав образцов УНМ

Элемент	Содержание элементов (масс.%) по маркам порошка						
	АСУД-80	АСУД-90	АСУД-95	АСУД-99	МУНТ-А	МУНТ-В	МУНТ-С
Ca	0,545	1,063	0,665	0,159	0,283	5,737	0,380
Ti	0,869	1,069	1,485	0,473	0,075	0,144	0,144
V	0,080	0,056	0,081	0,041	0,063	0,105	0,123
Cr	0,321	0,334	0,312	0,618	0,314	1,347	0,514
Mn	0,145	<	<	<	<	<	<
Fe	0,469	0,912	0,336	0,122	0,462	0,387	0,265
Ni	<	<	<	<	10,841	2,852	8,603
Cu	0,084	0,508	0,024	0,020	0,002	0,003	0,003
Sr	0,004	0,005	0,004	0,003	0,004	0,006	0,004
Zr	0,014	0,016	0,012	0,013	0,010	0,013	0,008
Nb	0,018	0,016	0,016	0,014	0,015	0,017	0,016
Mo	0,023	0,019	0,019	0,018	0,019	0,020	0,022
Cd	0,011	0,007	0,010	0,007	<	<	<
W	0,048	0,065	0,080	0,030	0,058	0,067	<
Pb	0,007	0,006	0,007	0,006	<	<	<
Итого	2,69	4,15	3,12	1,58	12,272	10,742	10,295
С	97,315	95,850	96,875	98,421	87,728	89,258	89,705

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики порошков марок АСУД с различным содержанием неалмазного углерода.

Из представленных результатов прослеживается логическая взаимосвязь изменения электрофизических характеристик образцов АСУД от марки АСУД-80 до марки АСУД-99. С уменьшением содержания неалмазного углерода в 3–5 раз и в 2,0 раза содержания и состава примесей возрастает удельное электросопротивление на шесть порядков, снижаются электрокинетический потенциал в 1,5–6,5 раза, удельная магнитная восприимчивость в 1,2–2,6 раза и удельная площадь поверхности на 4–12 %.

Таблица 2

Физико-химические характеристики образцов АСУД

Характеристика	Продукт синтеза АСУД	Марка порошка			
		АСУД-80	АСУД-90	АСУД-95	АСУД-99
Удельное электро-сопротивление, Ом·м	900	12,6	$4,2 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^8$
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-8}$, м ³ /кг	-12,0	-0,38	-0,78	-0,90	-1,0
Удельная площадь поверхности, м ² /г	245,6	271,3	238,5	240,2	237,2
Электрокинетический потенциал, мВ	+80,0	+81,0	+54,0	+33,0	+12,0
Содержание примесей (несгораемый остаток), масс. %	6,9	0,70	0,80	0,55	0,45
Содержание неалмазного углерода, масс. %	27,1	17,7	5,3	3,8	0,0
Общее содержание углерода в образце, масс. %	64,161	97,315	95,850	96,875	98,421
Общее содержание примесей (Fe, Ti, Cr, V, Ca, W, Rb, Zr, Nb, Sr, Mo, Ni), масс. %	35,84	2,69	4,15	3,12	1,58

Следует отметить, что на увеличение удельного электро-сопротивления с $1,3 \cdot 10^2$ Ом·м (АСУД-80) до $3,7 \cdot 10^8$ Ом·м (АСУД-99) в большей степени влияет содержание электропроводного неалмазного углерода (снижение в 3–5 раз), чем содержание и состав примесей (снижение в 2 раза).

На уменьшение электрокинетического потенциала образцов АСУД в большей степени влияет снижение содержания неалмазного углерода, чем изменение состава примесей. Причем известно, что при уменьшении величины электрокинетического потенциала порошка

снижается его агрегативность и повышается седиментационная устойчивость суспензий.

В табл. 3 приведены физико-химические характеристики образцов углеродных нанотрубок МУНТ с различным содержанием рентгеноаморфного углерода.

Таблица 3

Характеристика	Продукт синтеза МУНТ	Марка порошка		
		МУНТ-А	МУНТ-В	МУНТ-С
Удельное электро-сопротивление, $\times 10^{-4}$ Ом·м	16,77	18,58	20,15	23,60
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-8}$, м ³ /кг	19,6	9,7	8,2	3,9
Удельная площадь поверхности, м ² /г	136,0	138,4	147,3	153,8
Содержание примесей негорючий остаток, мас. %	1,10	0,87	0,80	0,65
Содержание рентгено-аморфного углерода, мас. %	7,2	5,0	2,0	0,0
Общее содержание углерода, мас. %	87,464	87,728	89,258	89,705
Общее содержание примесей (Fe, Ti, Cr, V, Ca, W, Rb, Zr, Nb, Sr, Mo, Ni), мас. %	12,536	12,272	10,742	10,295
В т.ч. содержание Ni, мас. %	11,439	10,841	8,603	2,852

Из результатов, представленных в табл. 3, следует, что в образцах МУНТ с уменьшением содержания рентгеноаморфного углерода и содержания и изменения элементного состава примесей возрастает удельное электросопротивление на 10–40 % и снижается удельная магнитная восприимчивость в 2–5 раз, при этом удельная площадь поверхности увеличивается на 6–12 %.

Таким образом, в результате исследования:

1. Определены электрофизические характеристики (удельное электросопротивление и электрокинетический потенциал) и элементный состав нанопорошков углеродных материалов разного генезиса. Установлено, что как порошки марок АСУД80–АСУД99, так

и порошки марок МУНТ-А – МУНТ-С содержат примеси более 10 элементов (Fe, Ti, Cr, V, Ca, W, Rb, Zr, Nb, Sr, Mo, Ni). Причем порошки марок АСУД содержат в 2,5–7,7 раз меньше примесей, чем порошки марок МУНТ.

2. Показано, что на величину удельного электросопротивления и электрокинетического потенциала нанопорошков углеродных материалов в большей степени влияет содержание неалмазного (для порошков марок АСУД80–АСУД99) и рентгеноаморфного (для порошков марок МУНТ-А – МУНТ-С) углерода, чем содержание и состав примесей.

Установленные значения электрофизических характеристик будут полезны для повышения эффективности и расширения возможностей функционального применения углеродных материалов.

Литература

1. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения // Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 345 с.
3. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристика свойств углеродных нанотрубок. // Физическая инженерия поверхности. 2009. – Т. 7. № 4. С. 351–373.

STUDY OF THE ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS NANOPOWDERS CARBON MATERIALS

G.A. Bazaliy, G.D. Initskaya, N.A. Oliinyk

V.N. Bakul Institute of Superhard Materials of NAS of Ukraine,
Avtozavodskaya str., 2, 04074, Kyiv, Ukraine

Results of the study electrophysical characteristics and elemental composition of the carbon composite nanomaterials (ultrafine diamond detonation synthesis and multiwall carbon nanotubes) are presented in the article.

**ДИНАМИКА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО ОКРУЖЕНИЯ
В СТРУКТУРЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ГРАФИТА**

А.Д. Рудь, И.М. Кирьян, А.М. Лахник
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова
НАН Украины, Киев, Украина
rud@imp.kiev.ua

Показано, что в процессе механоактивационной обработки в шаровой мельнице происходит квазинепрерывное структурное превращение графита из кристаллического в аморфное состояние. Установлены параметры ближнего и среднего порядка аморфного углерода, а также статистические характеристики локального атомного окружения методами обратного Монте-Карло и анализа полиэдров Вороного.

Введение

Одной из самых важных нерешенных проблем в структурном анализе разупорядоченных материалов является установление и анализ локального атомного окружения в них. К настоящему времени в литературе отсутствует общепринятый критерий количественной меры топологического ближнего порядка для разупорядоченных и аморфных структур. Цель данной работы состоит в изучении эволюции локальной атомной структуры графита, который является удобным модельным однокомпонентным объектом, обладающим широким спектром аллотропных модификаций, в процессе квазинепрерывной трансформации кристаллической структуры в аморфную при механоактивационной обработке и определении количественных топологических характеристик ближнего атомного порядка с использованием обратного метода Монте-Карло (ОМК) и анализа Вороного на основе экспериментальных рентгеновских дифракционных данных.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала был выбран спектроскопический графит (99,99 %). Механоактивационную обработку образцов осуществляли в шаровой планетарной мельнице Pulverisette Р-6 в контейнере и мелющих телах из нитрида кремния в атмосфере аргона. Моделирование атомных конфигураций графита в исходном и размолотом состояниях проводилось с использованием пакета программ RMCrow v.2.4 [1, 2]. Рассматривали 4000 атомов углерода, помещенных в конфигурационную ячейку ($10 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек в каждом направлении). Минимальное сближение между атомами углерода составляло $r_{(C-C)} = 1,2 \text{ \AA}$. Количественная оценка среднего порядка осуществлялась согласно критерию Ш. Кинг [3]. Статистические и геометрические особенности локального атомного окружения в сгенерированных атомных конфигурациях были установлены с помощью анализа многогранников Вороного [4].

Экспериментальные результаты

Рентгенограммы, полученные для графита в исходном и механоактивированном состояниях, показаны на рис. 1,а. На рентгенограмме исходного графита сильный кристаллический пик (002) находится в своем характерном положении $26,5^\circ$. Видно, что интенсивность пика существенно уменьшается в процессе размола. Одновременно за счет постепенного разупорядочения кристаллической структуры графита увеличивается ширина пика. Наличие широкого асимметричного гало на рентгенограммах после 3,5 ч размола указывает на полное разрушение кристаллической структуры графита. Из рентгеновских дифрактограмм были рассчитаны экспериментальные структурные факторы (СФ) (рис. 1,б), которые положены в основу моделирования структуры исследуемого материала.

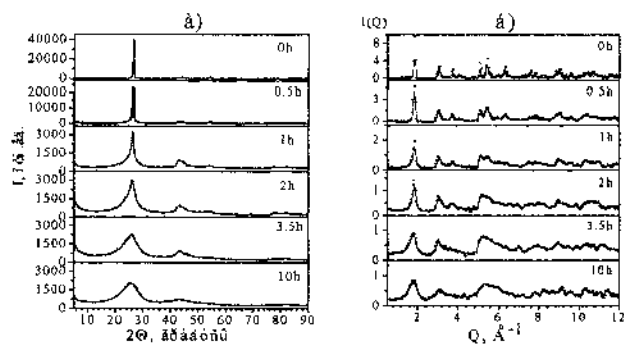


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а), $\text{CuK}\alpha$ – излучение и структурные факторы $I(Q)$ (б) (••••• - экспериментальные, — - модельные) графита в исходном и механоактивированном состояниях

Численное моделирование структуры

Атомные конфигурации для всех образцов были сгенерированы методом ОМК с использованием экспериментальных СФ. Согласованность между экспериментальными и смоделированными СФ указывает на соответствие полученных конфигураций атомов реальной структуре образцов (рис. 1,б).

Расчетные распределения валентных углов связей для модельных атомных конфигураций в зависимости от времени помола графита приведены на рис. 2,а. На распределении углов связи кристаллического графита присутствует интенсивный пик в окрестности 120° , характерный для идеальных шестиугольников, образующих графеновые плоскости. Уширение пика наблюдается уже после 0,5 ч механоактивации, что указывает на деформацию структуры шестиугольников. Увеличение времени обработки приводит к появлению низкоинтенсивного широкого пика в районе $57,23^\circ$, который постепенно растет и смещается в сторону больших углов. Такое поведение распределения валентных углов связи указывает на постепенное структурное разупорядочение графита.

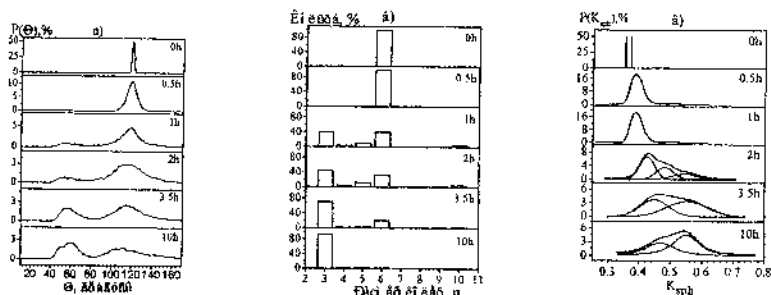


Рис. 2. Распределения углов связи (а), колец по размерам (б) и коэффициента сферичности полиэдров Вороного (в) в модельных атомных конфигурациях механоактивированного графита

Статистический анализ n-угольных колец показал, что их распределение (рис. 2,б) находится в согласии с распределением валентных углов связи (рис. 2,а). В исходном графите и после 0,5 часов обработки в структуре материала доминируют 6-угольные кольца. После 1 часа помола появляются 3-, 4-, 5- и 10-угольные кольца с одновременным уменьшением 6-угольных. После 3,5 часовой обработки доминируют 3- угольные кольца (рис. 2,б), что проявляется в появлении интенсивного пика в области $\sim 58^\circ$ на рис. 2,а. Учитывая ширину и асимметричность второго максимума на распределении валентных углов связи в районе $\sim 111-119$, можно предположить, что кольца имеют искаженную форму. Доминирование 3-угольных колец указывает на случайную плотноупакованную структуру аморфного углерода, полученного в процессе механоактивационной обработки графита.

Локальный атомный порядок в модельных ансамблях был рассмотрен с помощью построения полиэдров Вороного (ПВ) [5] и расчетом их количественных топологических и метрических характеристик. ПВ имеют чрезвычайное разнообразие топологических и метрических характеристик, что говорит об отсутствии типичных координационных полиэдров (КП), построенных на их основе. КП

имеют неправильную форму и содержат значительное количество 5-угольных вершин.

При рассмотрении ПВ представляет интерес анализ их коэффициента сферичности K_{sph} ($K_{\text{sph}}=30\pi V^2/S^3$, где V и S – объем и площадь многогранника, соответственно) [4], который позволяет сделать вывод об изменении локальной структуры углерода в процессе механоактивационной обработки в шаровой мельнице (рис. 2, в). Исходя из этого, установлено, что размолотый до 1 часа порошок обладает графитоподобным типом ближнего порядка. После 2 часов размола в структуре материала появляется алмазоподобная компонента, которая увеличивается при обработке до 3,5 часов, а дальнейшая обработка приводит к снижению доли этой компоненты. Поведение графической зависимости K_{sph} коррелирует с поведением 2-го максимума на графике распределения валентных углов связи (рис. 2, а): происходит его смещение из положения, характерного для графита (120°), в положение, свойственное алмазу ($109,47^\circ$). Иными словами, полученные структурные данные позволяют сделать вывод о том, что в процессе механоактивационной обработки происходит изменение химической связи с sp^2 -гибридизацией атомов углерода (графит) на sp^3 (алмаз).

Выводы

Показано, что метод механоактивационной обработки графита в шаровой мельнице позволяет получать аморфный углерод с алмазоподобным типом ближнего порядка. Предложено использовать коэффициент сферичности полиэдров Вороного в качестве параметра топологического ближнего порядка для количественной характеристики структуры аморфных материалов.

Работа выполнена при поддержке совместного проекта НАН Украины и Сибирского отделения РАН № 03-09-12.

Литература

1. <http://www.rmc-forum.org/Downloads>.
2. Mallegård A. Recent developments of the RMCPOW method for structural modeling/ A. Mallegård, R.L. McGreevy // *Chemical Physics*. 2000. Vol. 261. Pp. 267–274.
3. Le Roux S. Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS₂ and SiO₂ systems / S. Le Roux, P. Jung // *Computational Materials Science*. 2010. Vol. 49. Pp. 70–83.
4. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. РАН, Сиб. Отд-ние, РФФИ, Институт химии кинетики и горения СО РАН. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Издательство СО РАН, 2000. – 214 с.
5. Medvedev N.N. An algorithm for three-dimensional Voronoi S-network / N.N. Medvedev, V.P. Voloshin, V.A. Luchnikov, M.L. Gavrilov // *J. of Computational Chemistry*. 2006. Vol 27. Pp. 1676–1692.

DYNAMICS OF TOPOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE LOCAL ATOMIC ARRANGEMENT IN THE STRUCTURE OF BALL-MILLED GRAPHITE

A.D. Rud, I.M. Kirian, A.M. Lakhnik

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU, Kiev, Ukraine

It is shown, that in a process of ball-milling of pristine graphite a quasi-continuous structural transformation of the graphite from crystalline to amorphous state occurs. The parameters of the short and medium-range order for amorphous carbon are established. The statistic characteristics of the local atomic arrangement in a structure of amorphous carbon are defined using Voronoi analysis.

**РЕЗОНАНСНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСЩЕПЛЕНИЯ
КОЛЕБАНИЙ И РОСТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ**

**Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, А.П. Науменко,
А.И. Момот, Е.Л. Павленко**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

nikkorn@univ.kiev.ua; vlbrs@ukr.net; a_naumenko@univ.kiev.ua;
momot.andriy@gmail.com; pavlenkoelena@univ.kiev.ua

На основе результатов колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов фуллеренов $^{12}\text{C}_{60}$, $^{13}\text{C}_{59}$, $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$, BNC_{58} , C_{38} комплексов с атомами металлов C_{60}M развиваются новые нелинейно-квантовые представления. Установлено, что в больших молекулах реальный ангармонизм приводит к возрастанию расщепления для резонансных колебаний $\text{Hg}(3,7)$ ($2\text{Hg}(3) \approx \text{Hg}(7)$). Изучено аномальное возрастание интенсивностей колебательных полос в нанопленках C_{60} , а также множества «немых» колебаний в ряде фуллеренов.

Введение. Спектральные исследования дают наиболее полную информацию о малоизученных нелинейно-квантовых свойствах наночастиц и сложных молекул. Фуллерены C_{60} благодаря высокой симметрии, предельно высокому вырождению их колебаний, множеству колебательных резонансов [1] являются хорошими модельными объектами для развития новых нелинейно-квантовых представлений. При этом ключевую роль играют нелинейные взаимодействия колебаний (НВК) и сильные колебательно-электронные взаимодействия (КЭВ) [1]. Изучено влияние колебательных резонансов на расщепления колебаний и рост интенсивностей полос в спектрах КР различных фуллеренов.

1. Методики эксперимента и квантово-химических расчетов

Изучались микропленки фуллерита C_{60} толщиной 0,6–2 мкм и нанопленки (НП) 150–250 нм. Спектры КР исследовались на

спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при возбуждении излучением $\lambda_L=514,5$ и 488 нм. КХР проводились с использованием программы Gaussian03 методами Хартри-Фока (ХФ) или функционала плотности (ФП) на основе базисов 6-31G* и 3-21G.

2. Резонансные закономерности расщепления колебаний C_{60}

Действие слабых возмущений, например изотопозамещение $^{12}C \rightarrow ^{13}C$, приводит к понижению симметрии и расщеплению всех вырожденных колебаний фуллерена C_{60} . Результаты КХР величин расщеплений $\delta\nu$ для КР активных колебаний Hg(1–8) в фуллеренах $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$ и BNC_{58} [2] показаны на рис.1, а. Здесь четко проявляются два максимума $\delta\nu$ для колебаний Hg(3) и Hg(7), связанных условием резонанса $2Hg(3) \approx Hg(7)$. Существенно, что в КХР не учитывается НВК и КЭВ. Однако в молекулах с большой плотностью колебаний реальный ангармонизм приводит к нежному учету колебательных резонансов.

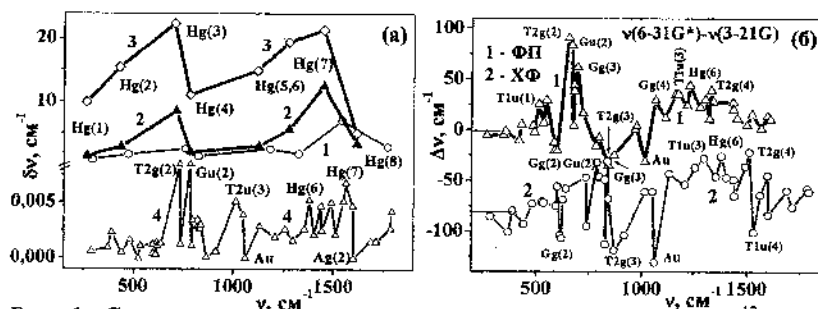


Рис. 1. Спектральные зависимости величин $\delta\nu$ в молекулах $^{13}CC_{59}$ (1), $^{13}C_2C_{58}$ (2) и BNC_{58} (3) и C_{60} (4) (а) и разности частот всех колебаний фуллеренов C_{60} , вычисленные с использованием методов ФП (кривые 1) и ХФ (2) и двух базисов 6-31G* и 3-21G (б)

Для фуллеренов C_{60} характерно явление резонансно-колебательной неустойчивости (РКН), когда небольшие возмущения молекулы C_{60} приводят к значительным изменениям ее свойств. Например, изменение массы $\sim 1/720$ в $^{13}CC_{59}$ приводит к изменению частот колебаний $\Delta\nu/\nu$ до 6%. Из-за РКН расщепления колебаний $\delta\nu$ проявляются и при КХР молекулы C_{60} , что показано нижней кривой на рис.1, а. В методе ХФ значения $\delta\nu$ достаточно малы ($\sim 0,005-0,01$ cm^{-1}),

но они также имеют максимумы в области колебаний Hg(3,7), что показывает их неслучайность. На рис.1, б показаны смещения частот колебаний C₆₀ при КХР на основе методов ХФ и ФП с использованием различных базисов $\Delta\nu = \nu(6-31G^*) - \nu(3-21G)$. Существование двух максимумов огибающих $\Delta\nu$ в области колебаний Hg(3,7) убедительно подтверждает влияние колебательных резонансов. Изменение базиса приводит к изменению частот колебаний $\Delta\nu$ до 80 см⁻¹, а $\Delta\nu/\nu \approx 14\%$.

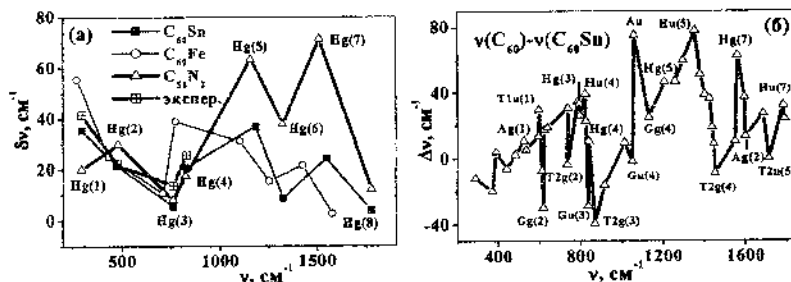


Рис. 2. Спектральные зависимости расщепления $\Delta\nu$ колебаний Hg(1-8) в комплексах C₆₀Sn и C₆₀Fe и фуллерене C₃₈N₂ (а) и смещения частот всех колебаний C₆₀Sn по сравнению с C₆₀ (б)

Расщепления и смещения частот колебаний Hg(k) фуллерена C₆₀ аномально возрастают при замещении C→N,B и взаимосвязи с атомами металлов, что показано на рис. 2, а. Для комплексов C₆₀Sn и C₆₀Fe величины $\Delta\nu$ достигают значений 40 см⁻¹ и больше, а для молекулы C₃₈N₂ – 70 см⁻¹. В этом случае большинство колебательных мультиплетов сильно перекрываются, что ведет к росту числа колебательных резонансов. На рис. 2, б показано смягчение большинства колебаний C₆₀Sn по сравнению с C₆₀. Смещение $\Delta\nu = \nu(C_{60}) - \nu(C_{60}Sn)$ достигает 80 см⁻¹, что связано с переносом электронного заряда $-0,977|e|$ от атома Sn к фуллерену [3] и коллективными свойствами электронных состояний.

3. Резонансный рост интенсивности колебательных полос

Эффективность НВК повышается из-за ряда колебательных резонансов Hg(1)+Hg(2)=Hg(3); 2Hg(3)=Hg(7) и др. Рост интенсивностей полос КР Hg(3,7) наблюдается при резонансном возбуждении КР 488 нм по сравнению с нерезонансным (1064 нм, кривая 1 на рис. 3, а), а также при понижении температуры фуллерита

300К→10К согласно данным [4] (кривая 2). Экспериментальные данные показывают сильное влияние колебательных резонансов на интенсивности колебательных полос, однако в КХР это не проявляется, что показывает их несовершенство. В связи с этим в отношениях нормированных по полосе Ag(2) наблюдаемых и рассчитанных интенсивностей полос Hg(1-8) $I_{\text{эксп}}/I_{\text{теор}}$ наблюдаются максимумы для колебаний Hg(3,7), что показано на рис. 3, а. Причем при росте интенсивности излучения $\lambda_L=488$ нм от 2 Вт/см² (3) до 10 кВт/см² величины $I_{\text{эксп}}/I_{\text{теор}}$ сильно возрастают, что подтверждает нелинейную концепцию. Такие же максимумы $I_{\text{эксп}}/I_{\text{теор}}$ наблюдаются и для C₆₀Sn (см. рис. 3, б), что указывает на неточности КХР.

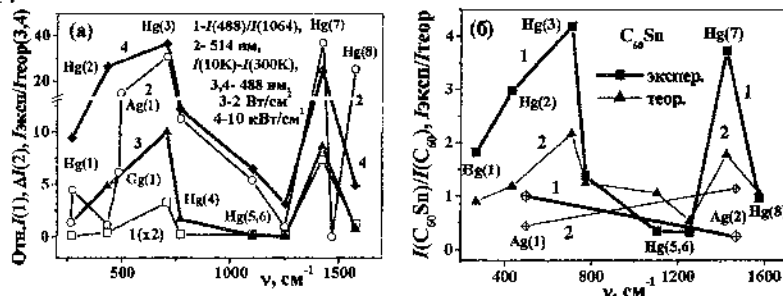


Рис. 3. Возрастание интенсивностей для резонансно связанных колебаний Hg(3,7) (а) и отношения $I_{\text{эксп}}/I_{\text{теор}}$ для композита C₆₀Sn (1) и расчетных значений $I(C_{60}Sn)/I(C_{60})$ (б)

Важно, что для рассчитанных величин $I(C_{60}Sn)/I(C_{60})$ наблюдаются максимумы для колебаний Hg(3,7) (см. кривую 2 на рис. 3, б). Это связано с переносом электронной плотности от атомов металла и примерно равномерным ее распределением по всей молекуле C₆₀ [3]. Проведенные исследования доказывают, что рост интенсивностей полос Hg(3,7) как в комплексах с металлами C₆₀M, так и в C₆₀ связаны с изменением электронных состояний из-за сильного КЭВ, что не учитывается при КХР.

Нами обнаружено усиление активных и «немых» колебательных полос в спектрах КР НП фуллеритов C₆₀ толщиной $d=150-250$ нм по сравнению с микропленками ($d=1,2-2$ мкм) [1]. На рис. 4 а, б показано

сравнение фрагментов спектров КР микро- и нанопленок при нормировке всех спектров $I_N=I/I_{max}$ на интенсивности наиболее сильных в КР полос $Ag(2)$ 1469cm^{-1} . Видно усиление полос $Hg(3,4)$ (рис. 4,а) и $Hg(1,7,8)$ в НП C_{60} ~ 2 раз и больше. Еще большее усиление наблюдалось для «немых» колебаний типа Gg,u , Hu , $T_{1,2g}$, T_{2u} и др. Это связано с повышенным ангармонизмом и колебательной нелинейностью НП, что ведет к усилению КЭВ и появлению новых электронных полос [1].

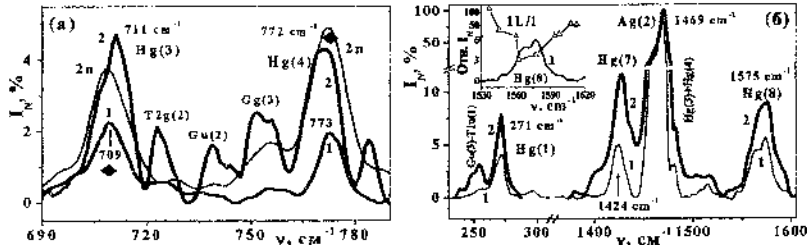


Рис. 4. Сравнение нормированных на полосу $Ag(2)$ фрагментов спектров КР микро-(1) и нанопленок (НП) C_{60} (2) и полимеризованных N_2H_4 НП (2п) в области полос $Hg(3,4)$ (а) $Hg(1,7,8)$ (б)

На рис. 5, а. показаны интенсивности КР полос $Hg(1-8)$ и $Ag(1,2)$ в ИК спектре $^{13}C_{59}$ и ИК полос $T_{1u}(1-4)$ – в КР спектре. Видны максимумы индуцированных полос $Hg(3,4)$ в ИК спектре и монотонное усиление полос $T_{1u}(1-4)$ с ростом ν в КР спектре.

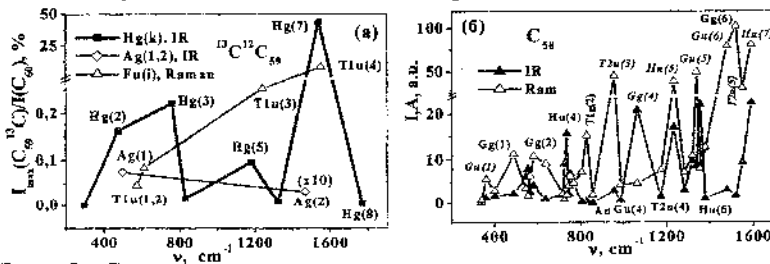


Рис. 5. Спектральные зависимости индуцированных интенсивностей активных колебаний $^{13}C_{59}$ в дополнительных спектрах (а) и множества «немых» колебаний в ИК и КР спектрах для C_{58} (б)

На рис. 5, 6 показаны спектральные зависимости интенсивностей I «немых» колебаний в КР спектрах и их активностей A в ИК спектрах для дефектного фуллерена C_{58} . Показано, что для большинства «немых» колебаний величины I, A сравниваются с типичными значениями для активных колебаний.

Литература

1. Kornienko M. The Vibrational Band Enhancements for Active and "Silent" Vibrations in the Raman and IR Spectra of the Fullerene C_{60} nanofilms/M. Kornienko, A. Naumenko // Ukr.J.Phys. 2014. Pp. 339–346.
2. Корниенко Н.Е. Расщепление частот колебаний и изменение колебательных резонансов при С, В и N замещении/ Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, Е.Л. Павленко // Углеродные наночастицы в конденсированных средах НАН Беларуси, Минск, 2013. Pp. 264–270.
3. Корниенко Н.Е. Коллективные свойства химических связей атомов Sn, Fe, Ti и др. с фуллеренами C_{60} / Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, Е.Л. Павленко, Н.П. Кулиш // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. Минск, 2011. С. 377–383.
4. Pokhodnia K. Raman spectra on TDAE- C_{60} single crystals / K. Pokhodnia, J. Demsar, A. Omerzu, and D. Mihailovic // Phys. Rev. B. 1997. Pp. 3757–3762.

RESONANCE REGULARITIES OF THE VIBRATION SPLITTING AND THE INTENSITY INCREASE IN THE VIBRATIONAL SPECTRA OF FULLERENES C_{60}

N.E. Kornienko, V.A. Brusentsov, A.P. Naumenko,
A.I. Momot, E.L. Pavlenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

On the basis of the results of the vibrational spectroscopy and quantum chemical calculations of fullerenes $^{12}C_{60}$, $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$, BNC $_{58}$, C_{58} , and their complexes with metal atoms $C_{60}M$ the new nonlinear quantum concepts are developing. It is established that in large molecules real anharmonicity leads to an increase in splitting for resonant vibrations Hg(3,7) ($2Hg(3) \approx Hg(7)$). Anomalous increase of the intensities of the vibrational bands in C_{60} nanofilms, as well as many "silent" vibrations in number of fullerenes has been studied.

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ НАНОУГЛЕРОДА
НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВЫХ
НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА АК12М2МгН**

А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.Л. Шилюк
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь; komarova@inmash.bas-net.by

Установлено, что добавление в исходную шихту наночуглерода с различной структурной организацией интенсифицирует синтез тугоплавких соединений – TiN, TiB₂, TiC. Введение в расплав силумина АК12М2МгН экстрагированной фуллереновой сажи (ЭФС), углеродных нанотрубок (УНТ), шунгита приводит к измельчению дендритов α-фазы с 50 мкм до 3–5 мкм, а также интерметаллидных Fe- и Si-содержащих фаз с одновременным образованием их глобулярной формы. Наибольший диспергирующий эффект характерен для УНТ. Эти факторы обеспечивают снижение интенсивности изнашивания полученных композитов до 100 раз, а также повышение их несущей способности, что расширяет диапазон рабочих давлений по сравнению с матричным сплавом АК12М2МгН.

Введение. Среди материалов, конкурирующих в ряде отраслей техники со сталью, в первую очередь следует отметить алюминевые сплавы. Особенно широко используются силумины, изготовленные методом литья. Для обеспечения ресурса эксплуатации изделий из силуминов, в том числе трибосопряжений, необходимо значительно повысить их износостойкость и прочностные характеристики, что не достигается при использовании традиционных сплавов. Проблема усугубляется еще и тем, что в последнее время для получения силуминов широко используются вторичные ресурсы. При этом, как правило, структура литых силуминов включает грубые дендриты α-фазы, игольчатые частицы эвтектического кремния и крупные включения Fe-содержащих фаз. Перспективным направлением достижения дисперсной структуры силуминов является армирование сплавов нано-

размерными частицами тугоплавких керамических соединений [1–3]. Однако широкому применению наноразмерных соединений препятствует, с одной стороны, сложность их введения в расплавы, с другой – недостаточная обеспеченность необходимыми нанопорошками. Известные способы введения, основанные на предварительном механическом перемешивании нано- и микропорошков [3], не обладают достаточной эффективностью вследствие возможного образования агрегатов в процессе подготовки модификаторов. В [4–6] предложен способ самопроизвольного синтеза требуемых наноразмерных керамических тугоплавких соединений на базовых микропорошках в восстановительной атмосфере непосредственно в шихте при ее нагреве. Полученные наноструктурированные композиционные тугоплавкие наполнители (НКТН) являются полифункциональными, поскольку микропорошки выполняют, с одной стороны, функцию доноров, на поверхности которых протекают химические реакции, с другой – носителей синтезируемых наноразмерных тугоплавких соединений в расплавы.

Цель настоящей работы – исследование эффективности воздействия экстрагированной фуллереновой сажи (ЭФС), углеродных нанотрубок (УНТ) и шунгита (98% С), введенных в шихту и расплавы, на синтез и структурно-фазовое состояние получаемых в шихте модификаторов и создаваемых композиционных материалов (КМ).

Методика исследования. Матрицей для получения композиционных материалов выбран эвтектический силумин АК12М2МгН (Si – 11,0–13,0 мас.%; Cu – 1,50–3,0; Mg – 0,8–1,3; Mn – 0,3–0,6; Ni – 0,8–1,3; Ti – 0,05–0,20). В качестве базового порошка шихты, обеспечивающего синтез керамических тугоплавких соединений наноразмерного уровня, применялся микропорошок гексагонального нитрида бора (ГНБ) с размером частиц 5–20 мкм. В зависимости от типа синтезируемого НКТН в исходную шихту наряду с базовыми порошками включались реакционно-активные элементы (титан, алюминий, бор, углерод и др.) в управляемых количествах и комбинациях. Синтез тугоплавких керамических наноразмерных соединений осуществлялся способом газофазного осаждения. Для реализации химических реакций между элементами базовых порошков и легирующими элементами шихты, приводящих к синтезу тугоплавких керамических соединений, нагрев шихты проводился в восстановительной атмосфере аммиака и водорода под плавким затвором при температурах 850–950 °С.

Получение отливок композиционных материалов (КМ) заключалось в расплавлении силумина в алундовом тигле до температур 750–810 °С с последующим переливанием расплава в нагретый до 450 °С металлический кокиль диаметром 25 мм. Полученные отливки разрезались на образцы толщиной 5 мм для исследования структуры и свойств композитов. Структурно-фазовое состояние НКТН и образцов отливок КМ исследовалось методами рентгеноструктурного анализа, металлографии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты исследования. Уникальность структурного строения углеродных наноматериалов открывает широкие возможности их использования при разработке наноуплотнителей, а также КМ путем модифицирования этими материалами сплавов. Так, ЭФС по реакционной способности является аналогом фуллеренов, поскольку характеризуется наличием в строении несопряженных двойных связей [7]. Известна также высокая реакционная активность УНТ [8] и шунгита [9]. На рис. 1, а приведена дифрактограмма НКТН на основе ГНБ, модифицированного титаном и углеродом, в качестве которого использована ЭФС.

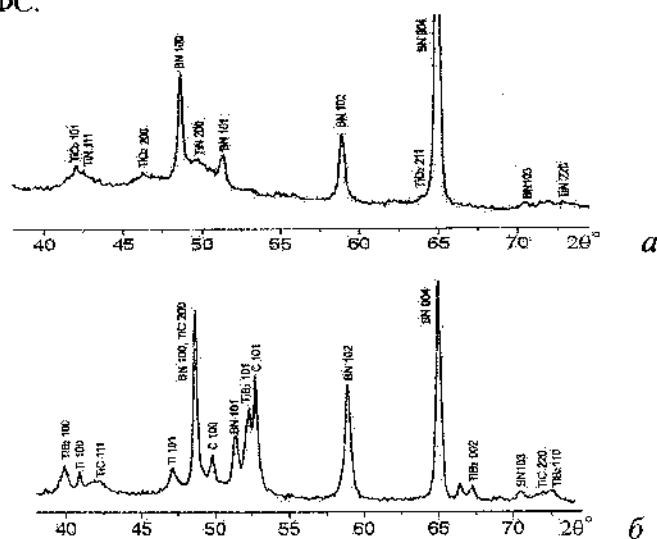


Рис. 1. Дифрактограмма наполнителей $BN_{Ti,C}$ (а), $BN_{Ti,B,C}$ (б), синтезированных на основе ГНБ, модифицированного Ti, ЭФС и Ti, B, УНТ соответственно

Из анализа приведенных данных следует, что фазовый состав НКТН $\text{BN}_{\text{Ti,C}}$, полученного синтезом из шихты, включающей BN , Ti , ЭФС, представлен диоксидом титана TiO_2 модификации рутил, нитридами TiN , BN . Замена ЭФС на шунгит, содержащий 98% C , не вносит заметных изменений в фазово-структурное состояние НКТН $\text{BN}_{\text{Ti,C}}$. При использовании в качестве наноуглерода УНТ и добавке бора в шихту по сравнению с ЭФС и шунгитом резко изменяют фазовый состав синтезируемого модификатора на основе микропорошка ГНБ (рис. 1, б). Видно, что в модификаторе $\text{BN}_{\text{Ti,B,C}}$ образуется достаточно широкий спектр тугоплавких наноразмерных элементов и соединений – TiC , TiB_2 , Ti , C .

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что введение в шихту наноуглерода с различной структурной организацией интенсифицирует синтез тугоплавких соединений (TiN , TiB_2 , TiC). Это подтверждается тем, что в обычных условиях эти соединения образуются при температурах более 1100°C , превышающих температуру выдержки шихты. При этом для предотвращения окисления процесс образования этих тугоплавких соединений обычно проводят в вакууме.

Наряду с использованием наноуглерода при синтезе НКТН осуществляли его введение в расплав эвтектического силумина AK12M2MgH . В исходном состоянии этот сплав характеризуется наличием достаточно крупных дендритов и интерметаллидных фаз (рис. 2, а). По данным МРСА, количественное содержание эвтектического кремния в отливках AK12M2MgH составляет 13,13 мас. %, размер его частиц находится в диапазоне 2–8 мкм. Твердость этого сплава составляет 1130 МПа, модуль упругости 84,5 ГПа.

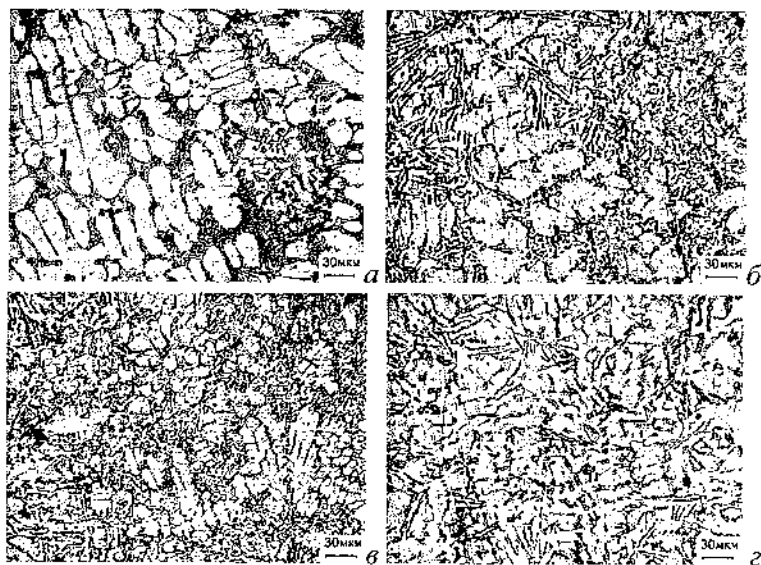


Рис. 2. Микроструктура отливок исходного сплава АК12М2МгН (а) и модифицированного наноуглеродом ЭФС (б), УНТ (в), шунгитом (г)

Введение в расплав этого силумина наночастиц ЭФС, УНТ, шунгита сопровождается модифицированием структуры, выражающемся в диспергировании составляющих, а также в изменении ее типа (рис. 2, б–г). Наибольший эффект измельчения структуры матричного сплава достигается при введении в расплав УНТ (рис. 2, в). В этом случае размер зерен α -фазы снижается до 5–15 мкм, в результате преимущественно образуется их глобулярная форма. Твердость этого композита составляет 1090 МПа, модуль упругости 96,5 ГПа. При введении в расплав шунгитового углерода формируется недендритная структура (рис. 2, г). Этот композиционный материал по сравнению с другими КМ, полученными с углеродными добавками, характеризуется наиболее высокими упругими свойствами ($E = 113,4$ ГПа).

Заключение. Показана эффективность воздействия экстрагированной фуллереновой сажи, углеродных нанотрубок, шунгитового углерода (98% С), на структурно-фазовое состояние синтезируемых га-

зофазным осаждением наноструктурированных наполнителей и создаваемых на основе эвтектического силумина композитов. Установлено, что введение в исходную шихту наноуглерода с различной структурной организацией интенсифицирует синтез тугоплавких соединений (TiN, TiB₂, TiC).

Выявлено, что включение наночастиц ЭФС, УНТ, шунгита в расплав силумина АК12М2МгН сопровождается измельчением его структурных составляющих в 10–17 раз, а в случае модифицирования сплава шунгитом – формированием недендритной структуры.

Литература

1. Калинина Н.Е., Белоярцева И.П., Кавац О.А. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов порошковыми композициями // Вестн. двигателестроения. 2006. № 2. С. 193–195.

2. Крушенко Г.Г., Фильков М.Н. Модифицирование алюминиевых сплавов нанопорошками // Нанотехника. 2007. № 4 (12). С. 38–44.

3. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Калашников И.Е., Болотова Л.К. О модифицировании литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами // Металлы. 2009. № 1. С. 79–87.

4. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И., Шипко А.А., Сенють В.Т. Создание наноструктурированных композиционных модификаторов для сплавов алюминия // Докл. НАН Беларуси. 2011. Т. 55, № 5. С. 91–96.

5. Пат. № 16109 Респ. Беларусь: МПК С 22С 21/00, В 22D 21/04. Способ получения антифрикционного материала на основе алюминия и антифрикционная добавка для его изготовления / В.Т. Сенють, А.И. Комаров, В.И. Комарова; заявитель ОИМ НАН Беларуси. № а 20101607; заявл. 10.11.2010; опубл. 30.08. 2012 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010.

6. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И., Шипко А.А., Овчинников В.В., Ковалева С.А. Влияние фазового состава наноструктурированного тугоплавкого модификатора на структуру и триботехни-

ческие свойства сплава АК12М2МгН // Трение и износ. 2013. Т. 34, № 5. С. 435–445.

7. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Получение наноструктурного композитного покрытия карбид железа–фуллереновая чернь на поверхности стали 45 // Журн. общей химии. 2010. Т. 80, вып. 6. С. 916–920.

8. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009.

9. Рожкова Н.Н. Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.

**THE INFLUENCE OF NANOPARTICLES OF VARIOS FORMS OF
CARBON ON THE STRUCTURE-PHASE STATE OF POWDERY
NANOFILLERS AND COMPOSITES BASED
ON EUTECTIC SILUMIN АК12М2МгН**

A.I. Komarov, V.I. Komarova, D.L. Shiluk D.L.

The joint institute of mechanical engineering, Minsk, Belarus

It has been established that the introduction of the charge of nanocarbon with different structural organization intensities the synthesis of refractory compounds – TiN, TiB₂, TiC. Introduction to melt silumin extracted fullerene soot (EFS), carbon nanotubes (CNT), shungite leads to a reduce of the α -phase dendrites from 50 mkm to 3–5 mkm, intermetallic Fe- and Cu-containing phases with simultaneous formation of globular shape. With the introduction of the CNT is observed most dispersing effect. These factors provide a reduction of the wear rate of the composites up to 100 times, and improve the bearing capacity extends the range of operating pressures compared to the matrix alloy АК12М2МгН.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT
ЭНДОЭДРИЧЕСКИХ РО²¹⁰-СОДЕРЖАЩИХ
ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ – C₈₀
В КАЧЕСТВЕ РАДИОНУКЛИДНЫХ АГЕНТОВ ТЕРАПИИ
ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

**Е.А. Дикусар^{1,2}, А.Л. Пушкарчук^{1,2}, В.М. Зеленковский¹,
С.Я. Килин³, С.А. Кутень², А.Г. Солдатов^{1,2,4},
А.Н. Хмелевский⁵, Л.Ф. Бабичев⁵**

¹Институт физико-органической химии НАНБ, Минск, Беларусь
dikusar@ifoch.bas-net.by, alexp51@bk.ru

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного универ-
ситета, Минск, Беларусь, kuten@inp.bsu.by

³Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ, Минск, Беларусь,
Минск, Беларусь, kilin@dragon.bas-net.by

⁴Научно-практический центр материаловедения НАНБ, Минск, Бела-
русь, ansoldatov@yandex.by

⁵Объединенный институт энергетических и ядерных исследований
НАН Беларуси – Сосны, akhmelevskiy@gmail.com

Представлены результаты квантово-химического проектирова-
ния производных эндоэдрических полоний-210 фуллеренов C₆₀–C₈₀
для разработки радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей
опухолевых новообразований.

Кроме традиционной лучевой терапии (строго дозированных
пучков нейтронов или протонов) в практику клинической радиацион-
ной онкологии интенсивно внедряются новые современные техноло-
гии лечения опухолевых заболеваний: монарная – радиологическое
уничтожение новообразований, используемое в изотопной медицине, с
помощью введения соответствующих короткоживущих радионукли-
дов (Y⁹⁰, Zr⁹⁵, Fe⁵⁹, I¹²⁵, Eu¹⁴⁷, Eu¹⁴⁸, Eu¹⁵⁵, Tm¹⁷⁰, Re¹⁸⁸, U²³⁰, Pu²³⁷,

Sm^{240} , Sm^{241} , Es^{253}), бинарная (или нейтронозахватная) – технология, разработанная для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и использующая тропные к опухолям препараты, содержащие нерадиоактивные нуклиды (B^{10} , Cd^{113} , Gd^{157} и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное α -излучение, губительное только для целевых опухолевых клеток-мишеней, но достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей [1–3]. Триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более, по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способных в них селективно накапливаться или вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием определенных сенсibiliзирующих внешних воздействий [4]. Производные фуллеренов C_{60} – C_{80} являются идеальными контейнерами для нанокапсулирования и адресной доставки радионуклидов, в частности, Po^{210} в целевые клетки-мишени.

Для получения эндоздрических Po^{210} -содержащих производных фуллеренов C_{60} – C_{80} (1-13) предлагается схема синтеза, основанная на электродуговом методе получения эндоздрических соединений (1-3) с применением высокоэффективной препаративной жидкостной хроматографии. Последующей химической модификацией (1-3) путем бромирования и щелочного гидролиза полученных бромидов (4-6), предполагается синтезировать полигидроксилсодержащие производные эндоздрических бакминстерфуллеренов C_{60} – C_{80} (7-9). Дальнейшим ацилированием фуллереновых полиспиртов (7-9) [представленном на схеме (рис. 1) примером тетраэйкозагидроксифуллерена – C_{60} (7)] хлорангидридами гетероциклических карбоновых кислот, позволяет получить целевые соединения (10-13) – необходимых для разработки на их основе агентов для диагностики и терапии онкологических заболеваний.

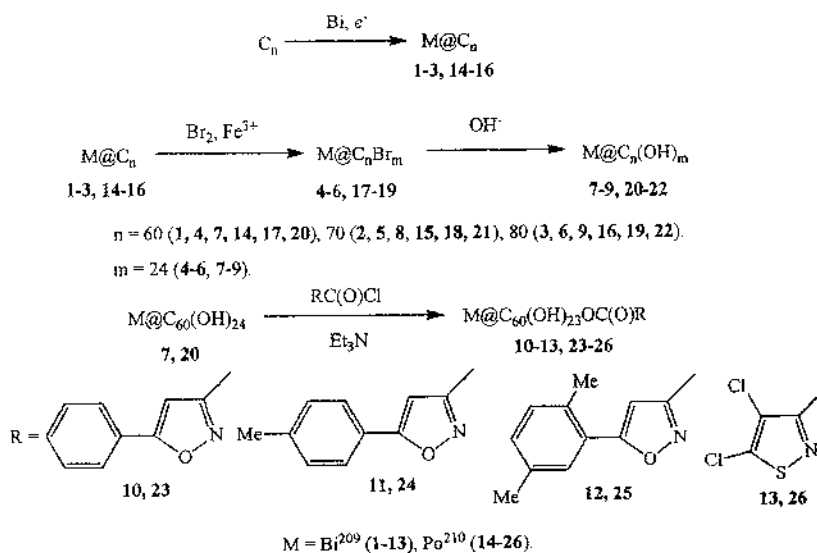


Рис. 1. Схема синтеза

Вопросы о путях непосредственного ядерного превращения эндоэдрических Bi^{209} -содержащих соединений (1-13) в Po^{210} -содержащие кластеры, здесь детально не рассматриваются.

Проведено моделирование электронной структуры и строения эндоэдрических полоний содержащих фуллеренов $C_{60} - C_{80}$ (14-16, 17, 20) и моноэфиров – производных гетероциклических карбоновых кислот (23-26). Необходимость предварительных исследований по моделированию такого рода объектов обусловлена высокой трудоемкостью и сложностью их практической реализации. Для сравнения также было проведено моделирование аналогичных, не содержащих эндоэдрических объектов включения, т. е. соответствующих «пустых» фуллеренов $C_{60} - C_{80}$ и их производных (1а-3а, 4а, 7а, 10а-13а). Были проведены квантово-химические расчеты этих соединений с использованием DFT/B3LYP/MIDI уровня теории по программе GAMESS [5]. Модель одного из рассматриваемых соединений показана на рис. 2.

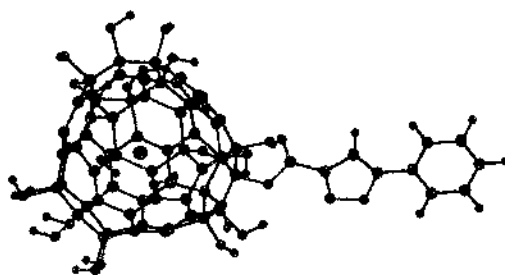


Рис. 2. DFT/B3LYP/MIDI модель соединения (23)

Структуры исходных полигидроксилсодержащих кластеров $C_{60}(OH)_{24}$ (7a), $C_{70}(OH)_{30}$ (8a) и $C_{80}(OH)_{36}$ (9a) были смоделированы с учетом данных, приведенных в работах [6, 7].

Выводы

Показана возможность формирования устойчивых Po^{210} -содержащих эндоэдрических кластеров (14-26).

Установлено, что рассчитываемые величины незначительно зависят от внешнего ковалентного присоединения различных заместителей к фуллереновой наносфере. Увеличение размеров фуллереновых кластеров до C_{70} (2a) и C_{80} (3a), а следовательно, и Ван-дер-Ваальсовых объемов их внутренних полостей, снижает устойчивость содержащих полоний эндоэдрических фуллереновых систем C_{70} (15) и C_{80} (16) соответственно, на 61.6 и 9.5 кДж/моль.

Показана высокая термодинамическая устойчивость полоний-содержащих эндоэдрических фуллереновых систем, построенных на основе углеродного кластера C_{80} (3a) и значительное снижение устойчивости для кластеров – производных C_{60} и C_{70} (1a, 2a).

Таким образом, именно производные фуллерена C_{80} (3a) - соединения (3, 6, 9, 16, 22) являются наиболее перспективными для разработки на их основе радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований. Интерес к фуллерену C_{80} в

этой связи должен будет привести к увеличению его доступности и организации промышленного производства [8].

Работа выполнена в рамках «ТПНИ «Конвергенция», задание 3.2.08.

Литература

1. Hosmane N.S., Maquire J.A., Zhu Y. Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. – 300 p.
2. Котенко К.В., Соловьев В.Ю., Бушманов А.Ю., Перминова В.А. // Мед. радиобиол. и радиац. безопас. 2012. Т. 57, № 3. С. 66–67.
3. Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Зубрейчук З.П. Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекарбораны, металло- и металлакарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2013. – 436 с.
4. Дикусар Е.А. Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях. Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG, 2014. – 582 с.
5. Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Midus T.L., Dupnis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14, No. 7. Pp. 1347–1363.
6. Чаркин О.П., Клименко Н.М., Ванг И.Ш., Ванг Ч.Ч., Чен Ч.Х., Лин Ш.Х. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, вып. 4. С. 623–633.
7. Wang B.C., Wang H.W., Tso H.C., Chen T.L., Chou Y.M. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2002. Vol. 581, No. 1-3. Pp. 177–186.
8. Orlova M.A., Trofimova T.P., Orlov A.P., Shatalov O.A. // British J. of Medicine & Medical Research. 2013. Vol. 3, No. 4. Pp. 1731–1756.

**COMPUTER DFT DESIGNING OF ENDOHEDRAL PO²¹⁰
DERIVATIVES OF FULLERENE C₆₀ – C₈₀ AS RADIONUCLIDE
AGENTS FOR CANCER THERAPY**

**E.A. Dikumar^{1,2}, A.L. Pushkarchuk^{1,2}, V.M. Zelenkovskii¹,
S.Ya. Kilin³, S.A. Kuten², A. G. Soldatov^{1,2,4},
A.N Khmialeuski⁵, L.F Babicheu⁵**

¹Institute of Physical – Organic Chemistry NASB, Minsk, Belarus,

²Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

³Stepanov Institute of Physics NASB, Minsk, Belarus

⁴State Association “Scientific-practical Materials Research Center
of the NASB”, Minsk, Belarus

⁵Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, NASB, Belarus

The results of DFT designing of endohedral Po²¹⁰ derivatives of fullerene C₆₀–C₈₀ as radionuclide agents for cancer therapy are presented. It has been shown that carbon cluster C₈₀ derivatives are the most promising for development on the of their basis radionuclide - nanoscale agents fighter a tumor.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
СЕГМЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУР
ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

**Н.В. Богомазова¹, В.В. Жилинский¹, А.А. Черник¹,
А.В. Смирнов², В.С. Безбородов¹, И.М. Жарский¹**

¹Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, zhilinski@yandex.ru

²Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

Исследованы особенности формирования сегментных электропроводящих алюминиевых наноструктур для жидкокристаллических устройств при электрохимическом окислении металлических пленок в электролитах щавелевой кислоты при температурах 20 – 50 °С и напряжениях 20 – 50 В. Предложена феноменологическая модель сквозного анодирования алюминиевых пленок, предполагающая протекание процессов разрастания пор в анодном оксидном слое в условиях локального разогрева истонченного алюминиевого проводника на поверхности стеклянной подложки. Показано, что для получения электропроводящих сегментных алюминиевых наноструктур более благоприятны низкотемпературные режимы анодирования при повышенной концентрации щавелевой кислоты.

Развитие технологии производства жидкокристаллических (ЖК) устройств реализуется в рамках ряда ведущих мировых корпораций (Samsung, LG, Sony, Toshiba, Panasonic, Philips и др.) [1–3]. В Республике Беларусь на базе ОАО «Интеграл» освоена технология создания жидкокристаллических индикаторов, в которых формирование изображения происходит благодаря управляемой ориентации молекул жидкокристаллического материала (ЖКМ) на стеклопластинах, покрытых сегментным прозрачным электропроводящим покрытием из смешанного оксида индия – олова и профилированного ориентирующего полимерного слоя. Такие структуры обеспечивают высокую од-

нородность и четкость изображения, а также длительный срок службы прибора.

Следует отметить, что оксид индия является редким и дорогостоящим материалом, а объемы его использования с каждым днем существенно возрастают. Например, общая площадь произведенных ЖК мониторов в 2013 г., составляла более 200 кв. км и постоянно увеличивается. При дальнейшем росте производства неизбежно возникает вопрос о замене дефицитного In_2O_3 [2].

В связи с этим в настоящее время ведется активный поиск альтернативных материалов, которые смогли бы заменить оксид индия-олова без ухудшения основных показателей по оптическому пропусканию и электропроводности. Для этих целей исследуются углеродные нанотрубки, графен, полупроводниковые оксиды, электропроводящие полимеры, серебряные нанопроволоки, медные, серебряные сетки, галогениды серебра и др. [3].

Одним из таких перспективных материалов является упорядоченная сетчатая наноразмерная структура на основе алюминия [4]. Данная структура формируется с использованием существующей промышленной технологии электрохимического анодирования алюминия, в результате которого происходит самоорганизованный рост структурноупорядоченного пористого оксида алюминия, представляющего собой закономерно расположенные вертикальные поры, обрамленные шестигранными стенками оксида алюминия. Важным преимуществом такой технологии является возможность прецизионного управления параметрами формируемой пористой структуры, а именно диаметром пор и размерами оксидной ячейки [4].

Целью настоящей работы являлось исследование методов формирования прозрачных электропроводящих структур на основе сегментных алюминиевых наноструктур для производства ЖК устройств.

Наши исследования являлись продолжением работы [4] по изучению особенностей формирования упорядоченной сетчатой структуры алюминия при его электрохимическом окислении в электролитах на основе щавелевой кислоты.

Образцами являлись стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия толщиной 50 нм или 1 мкм. Исследования включали получение алюминиевых структур при анодировании алюминиевых пленок в растворе щавелевой кислоты с концентрацией от 0,3 до 1,7 моль/л при температуре от 20 до 60 °С и напряжении от 20 до 50 В (см. таблицу). Анодирование образцов осуществлялось при постоянном напряжении. При протекании процесса формирования анодного оксида алюминия на пластинах производилась цифровая регистрация хроноамперограмм с помощью мультиметра APPA 107.

Параметры анодированных алюминиевых пленок толщиной 50 нм

Номер образца	Концентрация (СООН) ₂ моль/л	Ток, мА макс/мин	Продолжительность, с	Сопротивление, Ом
1	1,7	80/4,5	120	∞
2	1,7	30/10	35	∞
3	1,7	320/20	180	∞
4	1,7	180/-	20	2430
5	1,7	200/-	30	2100
6	0,6	150/6	80	40
7	0,3	150/10	30	600
8	0,6	150/-	20	630

Объектом исследования являлось профилированное сегментное алюминиевое покрытие, образующееся после химического удаления пористого оксида, сформированного при анодировании алюминиевой пленки на стеклянной пластине. При этом достаточная поверхностная электропроводность металлической структуры обеспечивается благодаря хорошим проводящим свойствам алюминия. Уровень оптического пропускания такой наноструктуры связан с характером упорядочения островных алюминиевых элементов.

Для образцов с толщиной алюминиевой пленки 50 нм наблюдался большой разброс значений поверхностного сопротивления в проведенной серии опытов. Такие результаты указывают на то, что начальная толщина алюминиевой пленки 50 нм являлась недостаточной для реализации управляемого синтеза электропроводящих алюминиевых наноструктур.

На хроноамперограммах (рис. 1) во всех случаях в начале процесса анодирования наблюдалось увеличение силы тока до значений порядка 0,1–0,5 А. Далее фиксировался спад тока, обусловленный ограничениями электропереноса в результате образования диэлектрического оксида алюминия на поверхности электрода. Стационарное значение токов устанавливалось на уровне 0,01 А, что соответствует процессу наращивания оксидного слоя. Из хроноамперограмм видно, что увеличение температуры ведет к ускорению процесса формирования пористого оксида алюминия.

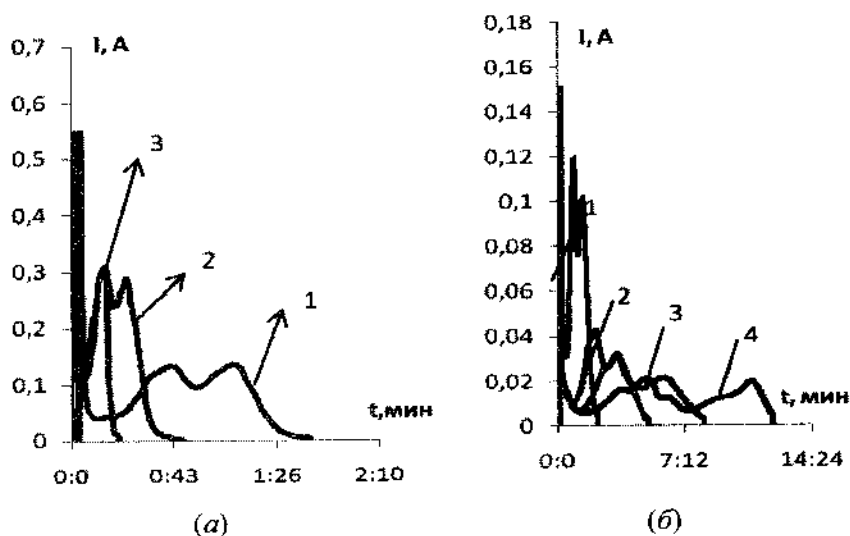


Рис. 1. Хроноамперограммы анодирования алюминиевых пленок толщиной 1 мкм при увеличении температуры (а): 1–35, 2–45, 3–50 °С; при концентрации щавелевой кислоты (б): 1–1,7 М; 2–0,6 М; 3–0,3 М; 4–0,15 М

Аналогично влияет на процесс анодирования увеличение концентрации щавелевой кислоты. По нашему мнению, наличие второго максимума на хроноамперограммах анодирования пленочных алюминиевых образцов (рис. 1) может быть связано с интенсификацией процессов разрастания пор в анодном оксиде в условиях локального разогрева истонченного алюминиевого проводника на поверхности стеклянной подложки.

На рис. 2 представлена зависимость, отражающая влияние температуры электролита на количество электричества, пропущенное через образец, которое было рассчитано по площади, заключенной под соответствующими амперограммами. Количество электричества, затраченного на электрохимическое окисление алюминиевого слоя, уменьшается с увеличением температуры электролита, что наиболее вероятно связано с увеличением скорости химического растворения алюминия в порах оксида.

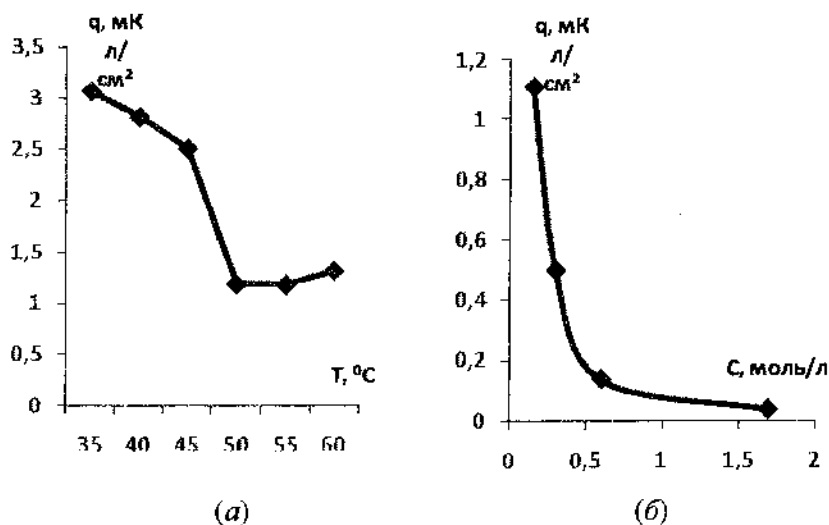


Рис. 2. Зависимость удельного количества электричества, потраченного на анодирование алюминиевого слоя, от температуры в 0,3 М щавелевой кислоты (а) и концентрации при 40 °С (б)

Полученные данные указывают на тенденцию роста поверхностного сопротивления структур при увеличении температуры и концентрации электролита (рис 3). Наименьшие значения поверхностного сопротивления порядка 70 Ом получены при температуре 35 °С. Такая особенность, возможно, связана с активацией процесса растворения оксида при увеличении диаметра образующихся пор и с уменьшением толщины проводящих перемычек между островными сегментами упорядоченной алюминиевой структуры. В целом зависимости поверхностного сопротивления от параметров анодирования носили немонотонный характер.

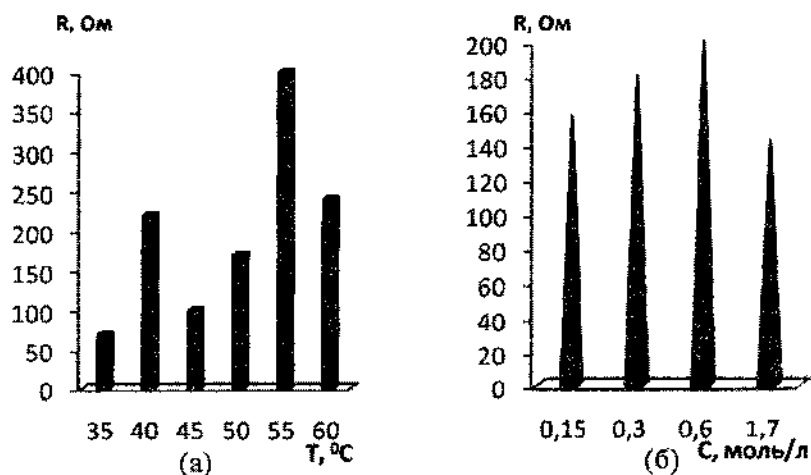


Рис.3. Поверхностное электросопротивление алюминиевых структур, полученных при варьировании температуры (а) или концентрации (б) электролита анодирования

Таким образом, для получения образцов с высокой проводимостью более благоприятны режимы анодирования при повышенной концентрации щавелевой кислоты 1,7 моль/л и температуре 35 – 45 °С.

Литература

1. Hong C., Tang T., Fang W. Liquid crystal alignment in nanoporous anodic aluminum oxide layer for LCD panel applications // *Nanotechnology*. 2010. No. 10. Pp. 301–306.
2. Васильев П.Я., Каманина Н. В. Перспективы использования прозрачных проводящих покрытий с фуллеренами и нанотрубками для дисплейных элементов нового поколения // *Письма в ЖФХ*. 2007. Т. 33, вып. 18. С. 8 – 13.
3. Коншина Е.А. Методы получения и свойства слоев на основе аморфного углерода, ориентирующих жидкие кристаллы // *Оптический журнал*. 2011. Т. 78, № 3. С. 72 – 83.
4. Smirnov A. [et al]. Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications // *Semiconductor Physics, Quantum Electronica and Optoelectronics*. 2010. Vol. 13, No. 3. Pp. 305 – 308.

ELECTROCHEMICAL FORMATION OF ALUMINIUM SEGMENT NANOSTRUCTURES FOR LIQUID CRYSTAL DEVICES

**N.V. Bogomazova¹, V.V. Zhylinski¹, A.A. Chernik¹,
A.V. Smirnov², V.S. Bezborodov¹, I.M. Zharski¹**

¹ Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus

² Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

The features of segment formation of the conductive aluminum nanostructures for liquid crystal display devices in the electrochemical oxidation of metal films have been investigated in electrolytes of oxalic acid at temperatures of 20 – 50 °C and voltages of 20 – 50 V. A phenomenological model of the anodization through aluminum films, which is suggesting the existence of ex-

pansion poreprocesses into anode oxide layer at local heating of thinned aluminum conductor on the glass surface, has been supported. It has been shown that the low-temperature regimes anodizing at high concentration of oxalic acid are more favorable for the produce of electrically conductive segments with aluminum nanostructures.

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ
(Ti,N)Cu, ОСАЖДЕННЫЕ ИЗ СЕПАРИРОВАННОЙ
ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ**

**С.Д. Латушкина¹, Д.В. Куис², И.М. Романов¹, А.Г. Жижченко¹,
О.И. Посылкина¹, О.Ю. Пискунова²**

¹ Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь; dmitrykuis@mail.ru

Приведены результаты исследования структуры и физико-механических свойств TiN/Cu-покрытий, осажденных из двух источников сепарированной плазмы вакуумной дуги при различных технологических условиях.

Работоспособность режущего инструмента можно повысить за счет нанесения покрытий на инструментальный материал, что обеспечит создание на рабочих поверхностях инструмента необходимого комплекса свойств с сохранением исходных в объеме инструментального материала.

С применением износостойких высокотвердых покрытий можно снизить абразивный, диффузионный и адгезионно-усталостный износ инструментального материала, причем низкий коэффициент трения также обеспечивает быстрое удаление раскаленной стружки [1 – 3]. При увеличении скорости резания основными факторами, определяющими увеличение стойкости инструмента с покрытием, становятся термостабильность фазового состояния и его сопротивление окислению.

Наиболее перспективным на сегодняшний день является использование вакуумно-плазменных методов нанесения покрытий. Например, при вакуумно-дуговом осаждении (PVD-методы) формирование покрытия происходит в высокоионизированном потоке низкотемпературной плазмы. Использование реакционных газов (азота, метана, ацетилена и др.) в условиях ионной бомбардировки приводит к конденсации покрытия сложного состава на обрабатываемой поверхности благодаря протеканию плазмохимических реакций [4, 5]. Важ-

ное преимущество метода – низкий температурный режим процесса, что позволяет наносить защитные покрытия как на твердосплавный, так и на инструмент из быстрорежущей стали.

В настоящее время активно развиваются научные технологические основы осаждения многокомпонентных наноразмерных покрытий на базе нитрида титана, легированного В, С, Al, Si, Cu или Cr, которые, обладая повышенной твердостью, позволяют увеличить стойкость и улучшить эксплуатационные свойства изделий [6 – 9].

В данной работе проводилось исследование физико-механических свойств вакуумно-плазменного многокомпонентного покрытия на основе TiN, легированного Cu с целью определения оптимальной концентрации легирующего компонента, обеспечивающего повышение защитных свойств покрытий.

Для формирования многокомпонентного покрытия использовалась вакуумно-дуговая модернизированная установка УРМЗ.279.048, оснащенная сепаратором макрочастиц [10]. Для получения покрытия использовались катоды из титана и меди. В качестве реакционного газа был выбран азот. Изменение фазового состава покрытия обеспечивалось изменением тока дугового разряда на дополнительном катоде (медном). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ покрытий с различным содержанием меди проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3 в интервале углов $\sim 30 - 120^\circ$ в фильтрованном $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки (d), размер областей когерентного рассеяния (L). Поверхность и структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе РЭМ S-4800 Hitachi. Состав покрытий определялся электронным микроскопом ЕРМА, JEOL, JXA 8500-F. Трибологические свойства осажденных покрытий определяли на трибометре при следующих параметрах: контртело – шарик $\varnothing 5,5$ мм, изготовленный из стали ШХ15, нагрузка на контртело 0,4 Н, скорость 120 об/мин, радиус 10 мм, время испытаний 1 – 8 ч. Микротвердость покрытия измеряли на микротвердомере Digmip при нагрузке 25 г.

Как показали оптические исследования структуры и морфологии осажденного покрытия, использование сепарирующей системы дало возможность осаждать покрытие без макрочастиц, отрицательно влияющих на физико-механические свойства конденсата.

Исследование влияния технологических параметров на свой-

ства осаждаемого покрытия позволило установить зависимости размера зерна, микротвердости от элементного состава материала покрытия (таблица).

Структурные и механические характеристики покрытия TiN/Cu (I = 55 А – ток титанового катода, P = 60 Па)

I, А медного катода	%		d, нм	L, нм	H, нм
	Ti	Cu			
40	98,0	2,0	0,424	22	40
55	95,0	5,0	0,424	30	35
60	85,0	15,0	0,424	76	17

Согласно анализу полученных результатов, можно предположить, что повышенные значения периода решетки для покрытий системы TiN/Cu по сравнению с TiN обусловлены высоким уровнем сжимающих напряжений в сформированных покрытиях.

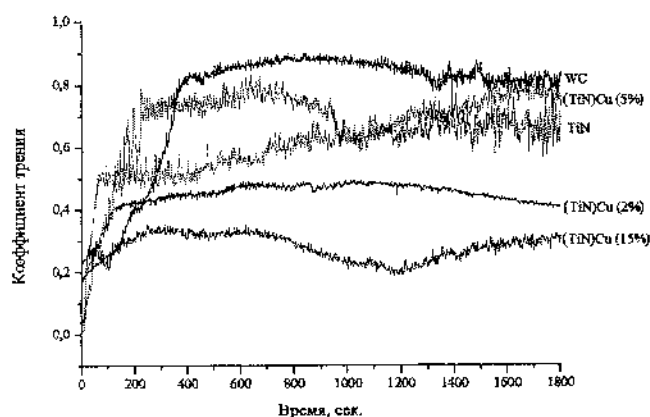
Установлено, что изменение размера зерна существенно влияет на микротвердость формируемых покрытий, что соответствует многочисленным литературным данным [11–14].

Как показали эксперименты, с увеличением концентрации меди в покрытии с 2 до 15 % размер зерна (областей когерентного рассеяния) в покрытиях увеличивается с 22 до 76 нм. При этом их микротвердость изменяется от 40 до 17 ГПа.

Известно, что границы зерен являются двумерными дефектами, имеющими макроскопические размеры двух измерений. Высокая дефектность материала зернограничного слоя, обусловленная плохим сопряжением соседних зерен, способствует облегчению в зернограничных областях процессов сегрегации примесных элементов, зарождению и росту новых фаз. Предполагается, что время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, и определяет время роста кристаллита, соответственно и его размер [15]. Ограниченная смешиваемость титана и меди при температурных условиях осаждения (не выше 500 °С) должна препятствовать миграции границ и росту зерен. В то же время эффективность закреп-

ления границ зерен определяется как размером частиц, так и объемной долей частиц второй фазы [16].

Такие структурные особенности формируемых покрытий должны существенно изменять их эксплуатационные характеристики. Для подтверждения этих выводов проводились исследования фрикционных свойств осаждаемого покрытия (рисунок).



Зависимость коэффициента сухого трения по стали покрытий различного состава от времени испытаний

Согласно полученным результатам, введение легирующего элемента в покрытия TiN/Cu позволяет уменьшить коэффициент трения в 2,5 раза, по сравнению с TiN покрытиями.

Как показали проведенные исследования легирование покрытий на основе TiN медью позволяет существенно изменить механические характеристики покрытий, что должно обеспечивать повышение эксплуатационных свойств изделий с покрытиями. Однако при выборе состава материала защитного слоя всегда необходимо учитывать условия работы инструмента с покрытием, тем самым повышая эффективность его использования.

Литература

1. Sundgren, J.E. Structure and properties of TiN // Thin Solid Films. 1985. Vol. 128. Pp. 21-44.
2. Андриевский Р.А., Анисимова И.А., Анисимов В.Г. Форми-

рование структуры, микротвердости многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов // *ФиХОМ*. 1992. № 2. С. 99–102.

3. Волосова М. А., Григорьев С.Н. Технологические принципы осаждения износостойких нанопокровтий для применения в инструментальном производстве // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2010. № 6. С. 37–42.

4. Кунченко В.В., Андреев А.А. Карбонитриды титана, полученные вакуумно-дуговым // *ВАНТ, Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2001. № 2 (90). С. 116–120.

5. Вершина А.К., Латушкина С.Д. Защитные Ti(NC)-покрытия, формируемые из сепарированных потоков плазмы вакуумной дуги // *Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: Сб. материалов 10-й Междунар. науч.-практ. конф. С.-Петербург, 15–18 апреля 2008 г. Ч. 2*. С. 90–95.

6. Veprek S., Veprek-Heijman M. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings // *Surf. And Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. Pp. 5063–5073.

7. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // *Успехи химии*. 2007. № 76(5). С. 501–509.

8. Васильев В. и др. Структура и твердость Ti-N и Ti-Si-N покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *Вопросы атомной науки и техники*. 2009. № 2. С. 173–180.

9. PalDey S., Deevi S.C. Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti,Al)N: A Review *Materials Science and Engineering*. 2003. A 342. Pp. 58–79.

10. Латушкина С.Д. и др. Нанокompозитные покрытия (Ti,Al)N, осажденные из сепарированной вакуумно-дуговой плазмы // *Весці НАН Беларусі. Серыя фіз.-тэхн. Навук*. 2012. № 3. С. 39–43.

11. Jeon Han G. et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 2003. Vol. 174 – 175. Pp. 738–743.

12. Кунченко Ю.В. и др. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // *ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2007. № 2 (90). С. 203–214.

13. Myung H.S. et al. [et al.] Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings // *Surf. and*

Coat. Techn. 2003, Vol. 163-164, Pp. 591–596.

14. Латушкина С.Д. и др. Вакуумно-дуговые наноструктурные покрытия на основе нитрида титана // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 49–55.

15. He J.L. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper // Surf. and Coat. Techn. 2001. Vol. 137. Pp. 38–42.

16. Jehn H.A., Rother B. Homogeneity of multi-component PVD hard coatings deposited by multi-source arrangements/ Surface and Coatings Technology. 1999, Vol. 112. No. 1-3. Pp. 103–107.

NANOSTRUCTURED COMPOSITE (Ti,N)Cu COATINGS DEPOSITED BY SEPARATED VACUUM ARC PLASMA

**S.D. Latushkina¹, D.V. Kuis², I.M. Romanov¹, A.G. Zhizhchenko¹,
O.I. Posilkina¹, O.Yu. Piskunova²**

¹Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus, Minsk, Belarus

²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The results of structure and physical-mechanical properties investigation of TiN/Cu coatings, deposited from two separated vacuum arc plasma sources under different technological conditions are shown in this paper.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ
СОРБЕНТОВ ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ КСЕРОГЕЛЕЙ**

**С.А. Филатов, Г.С. Кучинский, Г.С. Ахремкова,
О.С. Филатова, М.Н. Долгих, Е.В. Батырев**
Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лькова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь; kuchinsky@hmti.ac.by

Золь-гель методом синтезированы прекурсоры для получения пористых углеродных материалов. Показана возможность их использования в качестве сорбентов метана.

В последние годы повышенный интерес проявляется к синтезу нанопористых углеродных ксерогелей (УК), что связано с большой удельной поверхностью и иерархической микроструктурой получаемых материалов. Обычно требуемые углеродные ксерогели изготавливают с помощью золь-гель полимеризации резорцина (Р) (или фенола (Ф)) с формальдегидом (ФА) в водных растворах с небольшим количеством катализатора и последующей сушки с помощью CO_2 в сверхкритических условиях и графитизации при повышенных температурах (850–950 °С) в атмосфере азота. Углеродные ксерогели являются особым классом структур с открытыми порами размером менее 5 нм и площадью поверхности 700–1100 м²/г. Прекурсор для УК состоит из взаимосвязанных коллоидных частиц углерода или полимерных цепочек углерода, в зависимости от состава и обработки предшественника в условиях [1–5], и после высокотемпературной графитизации представляет собой пористую углеродную структуру.

При образовании УК путем золь-гель полимеризации резорцина и формальдегида (так называемый РФА-УК) или при золь-гель полимеризации фенола и формальдегида (так называемый ФФА-УК) после графитизации в инертной атмосфере формируется высокоэлектропроводный ксерогель в отличие от всех других видов органических и неорганических ксерогелей и аэрогелей, которые, как правило, являются изоляционными материалами.

Цель исследования – изучение оптимальных условий для создания нанопористого углеродного материала с большой удельной поверхностью (более $800 \text{ м}^2/\text{г}$) и заранее выбранным узким распределением по размерам пор (2–3 нм) для последующего использования в качестве эффективного адсорбента для газов и материала для поддержки катализатора. В отличие от предыдущих исследований, нами использовался одноступенчатый процесс сушки с высокой температурой (900–950 °С) графитизации для РФА ксерогелей в атмосфере CO_2 при практически атмосферном давлении. Изучалась также возможность применения раствора хлорида никеля или нитрата никеля для формирования наноструктурированного катализатора на углероде для хранения водорода.

В экспериментах были синтезированы углеродные монолитные ксерогели при водной поликонденсации резорцина с формальдегидом в молярном соотношении 1:2 с небольшим количеством гидроксида натрия, гидроксида калия, карбоната кальция и карбоната натрия, используемых в качестве катализаторов. Во время синтеза реагенты растворяли в воде и раствор катализатора добавлялся в приготовленные растворы, которые затем в стеклянных емкостях помещались в водяную баню при комнатной температуре для золеобразования (2–4 ч, в зависимости от количества катализатора). После этого гели были получены путем отверждения (сшивания) при температуре 70 °С в течение 24–72 ч. В этот период гели изменяют цвета от светло-розового до темно-красного. После окончания периода сшивания гели помещались в проточный реактор и медленно сушились в атмосфере CO_2 при нагревании до 200 °С. В наших экспериментах не использовались ацетон или сверхкритическая CO_2 сушка. Карбонизация происходила в том же проточном реакторе при нагревании до 950 °С в потоке CO_2 при атмосферном давлении (рис. 1).

Полученные образцы исследовались для оценки влияния условий изготовления, например массовой доли РФА, содержания добавленного катализатора и температуры гелеобразования, на размер пор в образцах. Текстура и пористая структура полученных углеродных ксерогелей были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, анализатора площади поверхности и системы термического анализа. Механические свойства образцов после карбонизации были оценены посредством

испытаний на сжатие. Для анализа морфологии структуры углеродных ксерогелей использовался СЭМ SUPRA 55 (Carl Zeiss, Германия) с системой EDS микроанализа INCA 350 (Oxford Instruments, Англия).

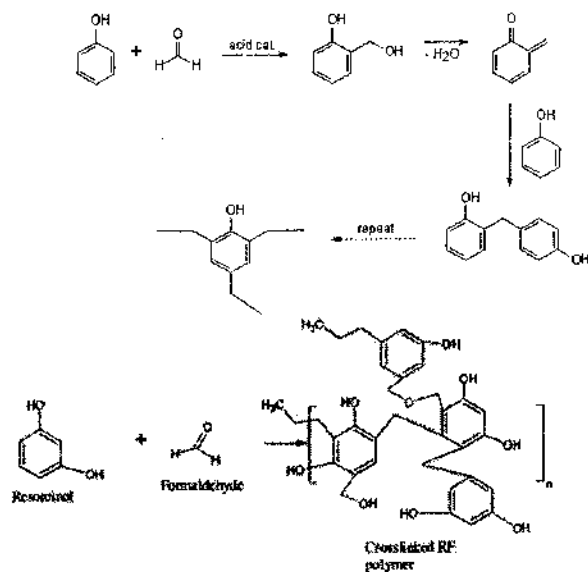


Рис. 1. Реакции поликонденсации при формировании ФФА и РФА монолитных ксерогелей

Физическую адсорбцию азота при 77 К с применением анализатора ASAP2020 (Micromeritics, США) использовали для определения удельной площади поверхности по ВЕТ (метод Брунауэра – Эммета – Теллера). Площадь микропор, объем микропор и средний диаметр пор были рассчитаны с помощью теории Horvath – Kawazoe (HK), теории микропор (МП) и теории определения размера пор Barrett – Jones – Halenda (BJH) соответственно.

Анализ экспериментальных данных показал возможность создавать желаемые микроstructures и нанопоры, выбирая

оптимальное соотношение Р / ФА и время гелеобразования. Типичные изображения структуры поверхности образцов показаны на рис. 2 и 3.

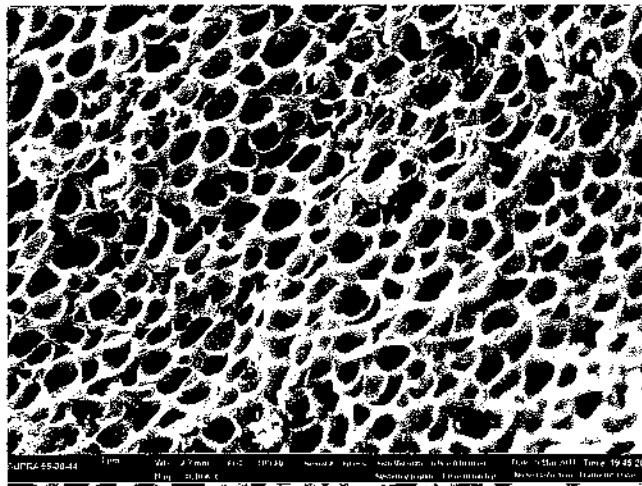


Рис. 2. Типичная структура углеродного ксерогеля с крупными порами ($S_{\text{ВЕТ}} = 400\text{--}600 \text{ м}^2/\text{г}$)

Сравнительный анализ процесса гелеобразования образцов ФФА и РФА показал, что при использовании фенола для образования геля требуется больше времени и необходима более высокая температура. При использовании резорцина формирование геля может быть проведено при температуре окружающей среды без дополнительного подвода тепла. Размер пор образованного ксерогеля зависит от типа и количества катализатора, причем большее количество катализатора приводит к ускорению реакции поликонденсации и получению больших количеств тепла, которые, как правило, могут привести к неоднородности структуры образцов и большему размеру мезопор. В ряде экспериментов нами успешно использовался нагрев образца микроволновым излучением для поликонденсации РФА без катализатора. В любом случае показано, что структура микропор в образце не меняется в течение графитизации и процесс графитизации влияет лишь на формирование транспортных пор при частичной абляции стенок пор (рис. 2). Графитизированные

образцы аэрогеля с правильно выбранным катализатором не имеют больших пор и для них характерна гораздо большая площадь поверхности (рис. 3). Если катализаторами служат NiO и NiNO_3 , поры могут быть покрыты после графитизации металлическим никелем (рис. 4).

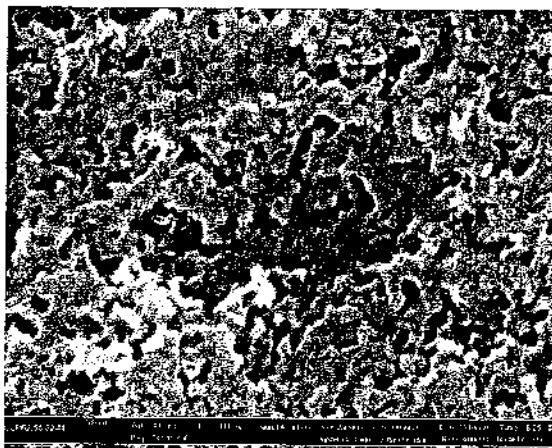


Рис. 3. Типичная структура аэрогеля РФА с нанопорами ($S_{\text{ВЕТ}} = 800 - 900 \text{ м}^2/\text{г}$)

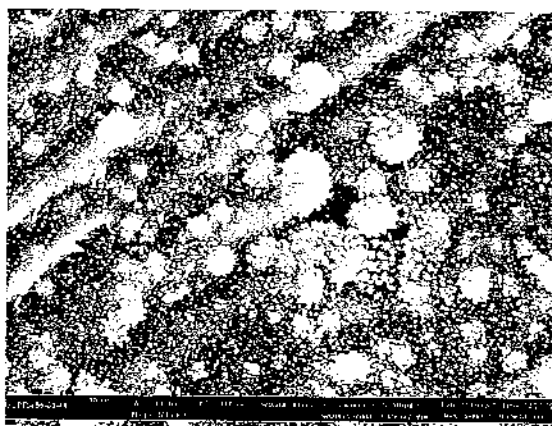


Рис. 4. Типична структура аэрогеля РФА с никелевым катализатором ($S_{\text{ВЕТ}} = 600 - 700 \text{ м}^2/\text{г}$)

Количество катализатора в образцах после графитизации изучалось методом энергодисперсионного анализа (EDS). Установлено, что локальная концентрация катализатора в 10–30 раз выше, чем концентрации никеля в исходном растворе NiNO_3 .

Анализ изотерм адсорбции азота графитизированных образцов РФА аэрогеля с различными значениями абляции подтверждает, как показано на рис. 5, влияние распределения пор для конкретной области образцов.



Рис. 5. Типичная изотерма карбонизированного РФА ксерогеля с катализатором NaOH (температура карбонизации 850°C , $S_{\text{ВЕТ}} = 700\text{--}800 \text{ м}^2/\text{г}$)

В случае графитизации РФА ксерогелей, полученных с использованием в качестве катализатора NiO и NiNO_3 , $S_{\text{ВЕТ}}$ было меньше, чем РФА ксерогеля с катализатором NaOH , но адсорбция водорода была выше вследствие химического механизма адсорбции. Для оценки применимости полученных материалов для сорбции метана был использован лабораторный стенд (рис. 6), включающий в себя вакуумный насос для начального вакуумирования исследуемой лабораторной емкости, заполненной углеродным ксерогелем, и электронные весы для непосредственного измерения количества адсорбированного метана по разнице масс вакуумированной лабораторной емкости для адсорбированного хранения метана и емкости с сорбентом, заполненной метаном.



Рис. 6. Общий вид стенда для испытания сорбционной способности углеродных ксерогелей.

Контроль температуры лабораторной емкости для адсорбированного хранения метана осуществлялся термографической камерой Fluke Ti-25 (рис. 7).

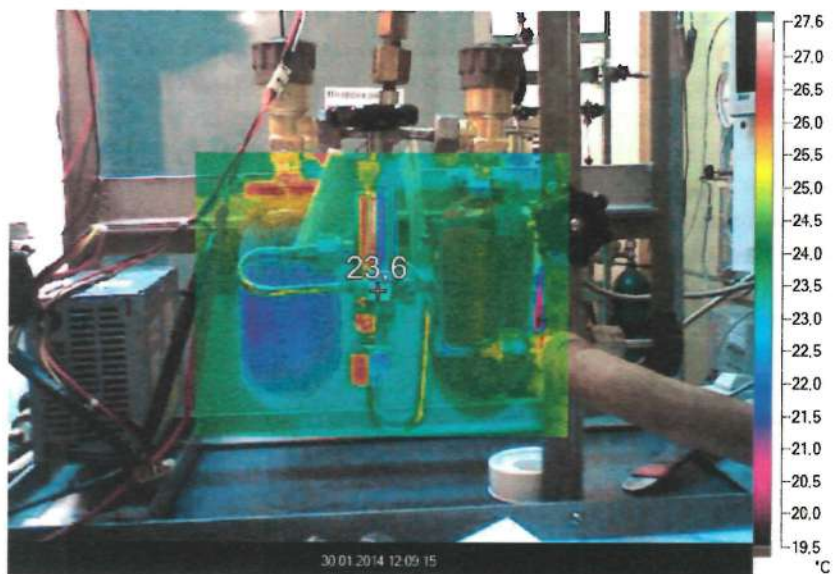


Рис. 7. Термограмма емкости с сорбентом метана (слева) во время сорбции метана.

Результаты испытаний показали, что полученные сорбенты позволяют аккумулировать до 0,08 г метана на 1 г сорбента, что позволяет обеспечить плотность хранения адсорбированного метана 75,38 г на 1 л сорбента. Это обеспечивает отношение объема сорбируемого метана к объему емкости (V/V_0) на уровне 120–125, что является критерием экономической эффективности таких сорбентов.

Полученные результаты показали, что 0,5 %-растворы NaOH и CaCO₃, используемые в качестве катализатора, существенно влияют на эффективное время гелеобразования резорцин-формальдегидных систем, структурные параметры конечных RF ксерогелей и их физико-химические свойства. Самая высокая удельная поверхность была получена для углеродного ксерогеля, приготовленного с CaCO₃ ($S_{\text{ВЕТ}} = 950\text{--}1100 \text{ м}^2/\text{г}$), а самая низкая – при использовании в качестве катализатора NaOH ($S_{\text{ВЕТ}} = 680\text{--}850 \text{ м}^2/\text{г}$). Объемы мезопор и соответствующие диаметры мезопор в основном зависят от плотности массы образцов. Размеры микропор всех образцов концентрированы в области 2 нм.

Можно также сделать вывод, что стоимость получения углеродных ксерогелей по описанному методу значительно ниже, чем при использовании сверхкритической сушки, и определяется стоимостью исходных материалов – резорцина и формальдегида. Параметры синтеза углеродных ксерогелей (соотношение реагентов прекурсоров, количество и тип катализатора (NaOH, KOH или CaCO₃), время отверждения и начальная концентрация реагентов в воде, метод сушки (высокотемпературная или сверхкритическая)) сильно влияют на структуру и параметры пор графитизированного ксерогеля. Независимо от способа сушки, увеличение соотношения количества катализатора к резорцину приводит к увеличению объема макропор при сокращении времени гелеобразования.

Синтезированные золь-гель методом углеродные ксерогели могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов для хранения газов, газовых сорбционных компрессоров и носителей катализатора. При использовании раствора хлорида никеля или раствора нитрата никеля после графитизации можно получить высокопористые сорбенты для хранения водорода.

Літэратура

1. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. A New Precursor of Carbon Aerogels // *Microporous and mesoporous materials*. 2012. Vol. 158. Pp. 272–280.
2. Chen F., Li J. Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin // *Advanced materials Research, Environment Materials and Environment Management*. 2010. Vol. 125. Pp. 1837–1840.
3. Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y. and Guo Y. Application Studies Of Activated Carbon Derived From Rice Husks Produced By Chemical-Thermal Process // *A Review. Advances In Colloid And Interface Science*. 2011. Vol. 163. Pp. 39–52.
4. Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., Okazaki M. Influence of gelation temperature and catalysts on the mesoporous structure of resorcinol-formaldehyde aerogels // *J. of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 223. Pp. 305–307.
5. Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T. et al. Carbon aerogels for electrochemical applications // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 225. Pp. 74–80.

MECHANISM OF MESOPOROUS SORBENTS GENERATION BY XEROGEL CARBONIZATION

**S.A. Filatov, H.S. Kuchinski, H.S. Akhremkova, O.S. Filatova,
M.N. Dolgikh, Y.V. Batyrev**
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National
Academy of Sciences of Belarus, Minsk

Precursors for porous carbon materials production were synthesized by sol-gel technique. The ability of using these materials as methane sorbents is demonstrated.

ДИФРАКЦИОННЫЙ «ПОРТРЕТ» КРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

В.Н. Наумчик

УО «Республиканский институт профессионального образования»,
г. Минск, Беларусь, viktor_n@list.ru

Описан вариант демонстрационного эксперимента по физике, предназначенного для визуализации сколов кристалла кремния, возникающих при их шлифовке. Размеры сколов порядка нанометра, что оказывает влияние на дифракционную картину при отражении света от этих сколов. Опыт может быть использован в учебном процессе школ, гимназий и вузов.

Физический демонстрационный эксперимент является специфическим средством реализации дидактического принципа наглядности и представляет собой уникальную возможность общения учащегося с природой. С помощью эксперимента, проводимого в классе, учащийся убеждается в возможности упрочить свои теоретические выводы, построить гипотезу и проверить ее, варьируя те или иные параметры опыта. Наномир и нанотехнологии проникают в нашу жизнь и должны, несомненно, найти отражение в школьном курсе физики.

В данной работе предлагается эксперимент, позволяющий косвенным образом ощутить микроструктуру кристалла кремния, показать его некоторые свойства. Аналитическим инструментом в опыте является свет. Представляет интерес наблюдать дифракцию лазерного луча при его отражении от сколов кристаллической структуры. По характеру дифракционной картины можно идентифицировать ту или иную плоскость монокристалла.

Как известно, при шлифовке кристаллов происходит их скалывание по определенным кристаллографическим плоскостям. Примерная возможная структура сколов кристалла кремния

представлена на рис. 1. Посылая на шлифованную поверхность коллимированный луч и исследуя картину отраженного света (свет формирует на экране характерные фигуры отражения), можно отождествить плоскость структуры, от которой отражается луч, с одной из кристаллографических плоскостей монокристалла. Природу фигур отражения можно понять, если признать, что падающий на кристалл свет дифрагирует на микросколах кристалла.

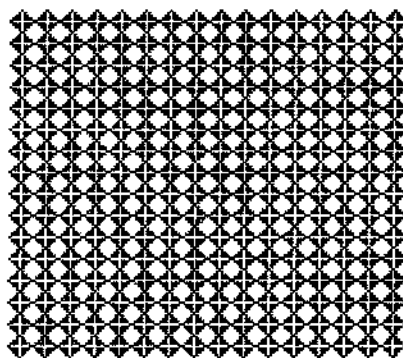


Рис. 1. Модель-дипозитив сколов кристалла кремния

Дифракцию луча на микросколах удобно демонстрировать на кристалле кубической симметрии, вырезанном и отшлифованном в плоскостях (111), (110), (100). Такой образец помещен внутри модели кубической решетки и ориентируется относительно нее таким образом, что его кристаллографические плоскости параллельны соответствующим основным кристаллографическим плоскостям модели. Это позволяет ясно представить конкретную ориентацию кристалла относительно падающего пучка света (рис. 2). Модель кристалла вместе с вмонтированным внутрь кристаллом кремния можно легко поворачивать и наблюдать дифракцию на сколах в любом его положении. Получаемые на экране фигуры отражения достаточно яркие и контрастные для наблюдения даже в большой аудитории. На

одном образце при различной ориентации модели относительно лазерного луча определяются все основные кристаллографические плоскости монокристалла (рис. 3).

Данный опыт позволяет оценить размеры сколов кристалла. Если использовать образец, подвергнутый грубой шлифовке, то дифракционные максимумы располагаются ближе к центру картины и становятся более выраженными (рис. 4, а). Тонкая шлифовка кристалла приводит к большему расхождению максимумов [1]. В нашем опыте использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 600 нм, и при расстоянии до экрана порядка 5 м расстояние между центром дифракционной картины и первым максимумом составляло 30 см. Используя известное соотношение $d \cdot \sin \alpha = k\lambda$, получаем, что размер сколов составляет порядка 10 мкм.

Дифракционная картина несет в себе информацию о форме и размерах сколов, возникающих при шлифовке кристалла в основных его кристаллографических плоскостях. Чтобы получить представление о форме сколов, можно создать диапозитив (см. рис. 1), на котором изобразить систему предполагаемых сколов. Затем, направив на этот транспарант луч света, рассмотреть получаемую при этом на экране дифракционную картину. Волновая теория утверждает, что характер дифракционной картины в проходящем свете и при отражении будет одинаков, если одинаковы размеры объектов, на которых дифрагирует свет. Таким образом, можно достаточно точно воспроизвести форму сколов.

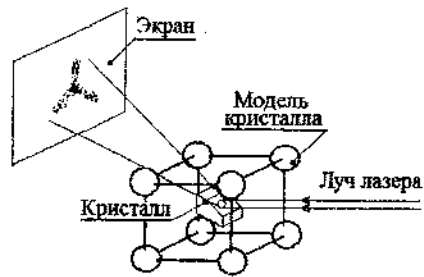


Рис. 2. Принципиальная схема опыта

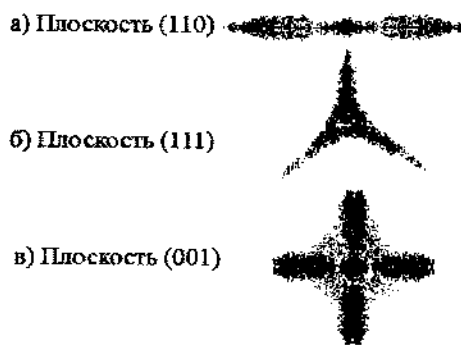


Рис. 3. Дифракционная картина при отражении света от различных кристаллографических плоскостей кремния

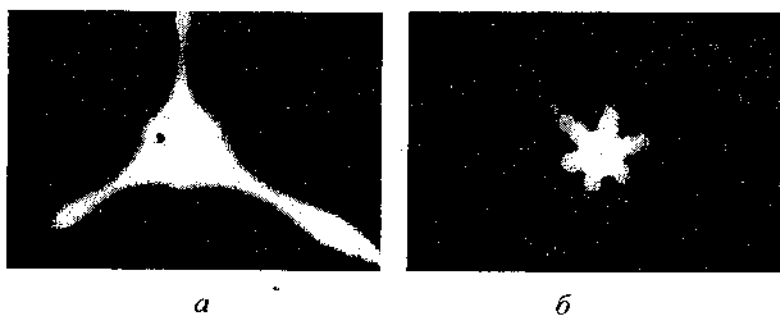


Рис. 4. Дифракционная картина отражения от плоскости (111) при грубой *а* и тонкой *б* шлифовке кристалла

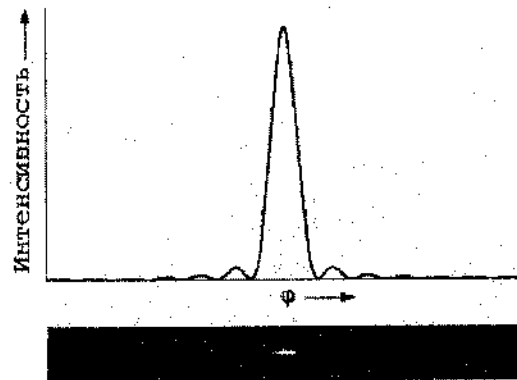


Рис. 5. Дифракция света на щели

Чтобы лучше понять дидактическую сторону дифракционной картины, представленной на рис. 4, обратимся к дифракции монохроматического светового пучка на щели (рис. 5). Поместив на пути светового пучка щель, наблюдаем на экране дифракционную картину в виде системы светлых и темных полос. Положение минимумов на экране можно рассчитать по формуле:

$$d \cdot \sin \alpha = 2k\lambda/2; k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$$

Здесь d – ширина щели, α – угол дифракции светового пучка, k – номер минимума, λ – длина волны света.

При увеличении ширины щели наблюдается уменьшение ширины дифракционных полос и их смещаются к центральному максимуму. Кроме того, распространение дифрагированного пучка света осуществляется строго перпендикулярно щели, на которой свет дифрагирует. Так, например, если щель расположена горизонтально, то дифракционная картина на экране будет вертикальной и наоборот.

Описанный опыт дифракции света на щели позволяет использовать его для качественной оценки характера дифракции света на столь маленьких объектах, как микроскопы монокристалла кремния (рис. 4.) Можно утверждать, что объекты дифракции представляют собой преимущественно равнобедренные треугольники с разными размерами, которые зависят от характера обработки, чистоты поверхности, наличия примесей.

Таким образом, описанное явление позволяет использовать его и для оптической ориентации монокристаллических образцов.

Литература

1. Наумчик В.Н., Патрин А.А. Учебный прибор по кристаллографии. // А. с. СССР, № 875448.

DIFFRACTION «PORTRAIT» OF A SILICON CRYSTAL

V. Naumchik

National Institute of Vocational Education, Minsk, Belarus

In this paper we describe a demo version of the experiment in physics, intended for visualization of the silicon crystal chips arising from their grinding. Dimensions nanometer chips, and this affects the diffraction pattern that occurs when light is reflected from these chips. Experience can be used in the educational process of schools, high schools and universities.

ОСОБЕННОСТИ ИОНОПЕРЕНОСА ПРИ АНОДИРОВАНИИ НИОБИЯ ЧЕРЕЗ ПОРЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох

Белорусский государственный университет информатики
и радиозлектроники, Минск, Беларусь
pligovkaandrei@gmail.com

Исследована морфология и структура анодного оксида ниобия (АОН), сформированного методом электрохимического анодирования при напряжениях от 37 до 450 В через поры разного диаметра (от 15 до 100 нм) анодного оксида алюминия (АОА) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлены зависимости морфологических размеров оксидных ниобиевых наноструктур от напряжений анодирования и диаметра пор АОА. Исследованы особенности ионотеноса в процессе анодирования и рассчитаны числа переноса анионов и катионов анодного АОН.

Введение. Анодный оксид ниобия является перспективным материалом, а разработка новых методов его получения и всестороннее изучение является важной научной задачей. Поистине новым и перспективным методом формирования наноструктурированного с разными степенями окисления АОН является анодирование тонкой пленки ниобия через поры АОА. Данный метод формирования разновалентных оксидов уже применялся для окисления других вентильных металлов и достаточно хорошо описан [1–4]. Однако исследованиям процесса формирования наноструктурированного АОН уделялось меньше внимания, а полученные результаты неоднозначны [5].

В данной работе исследованы морфологические и структурные характеристики наноструктурированного АОН, полученного методом электрохимического анодирования ниобия через поры АОА разного диаметра, описан механизм ионотеноса и рассчитаны числа переноса в процессе роста оксида при разных напряжениях анодирования.

Экспериментальная часть. В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки диаметром 100 мм *n*-типа прово-

димости (4,5 Ом·см) с кристаллической ориентацией (100), на которые методом магнетронного распыления в вакууме были нанесены тонкопленочные системы Nb (снизу) – Al (200 нм - 1,5 мкм). Электрохимическое анодирование всех экспериментальных образцов проводили в потенциостатическом режиме при строго контролируемых температуре, концентрации электролита и напряжениях. Режимы анодирования верхнего алюминия, представлены в таблице 1. Кинетика анодирования типовая для двухслойной системы Al/Nb описана в работе [5].

Таблица 1

Режимы анодирования алюминия

Номер образца	Электролит	Формовочное напряжение, В
1	0,4 C ₂ H ₂ O ₄	37
2	0,4 C ₂ H ₂ O ₄	53
3	0,4 H ₃ PO ₄	100
4	0,4 H ₃ PO ₄	150
5	0,4 C ₄ H ₆ O ₆	200
6	0,2 C ₄ H ₆ O ₆	250
7	0,2 C ₆ H ₈ O ₇	300

Анодирование подслоя ниобия через поры сформированного АОА проводили при диаметре пор ~ 15 нм, что соответствует формовочному напряжению анодирования алюминия 37 В. Точки контроля и мониторинга морфологических параметров были: – 100, 150, 200, 250, 300, 450 В. Анодирование ниобия до напряжения 300 В выполняли в 1 % - м водном растворе H₂C₂O₄, а свыше – в 0,5 % - м водном растворе H₃VO₃. После анодирования с поверхности образцов удаляли АОА в 50 % -м водном растворе H₃PO₄ при температуре 50 °С.

СЭМ наблюдения. На рис. 1 представлены СЭМ изображения экспериментальных образцов на этапе анодирования верхнего алюминия, как описано в табл. 1, с удаленным АОА.

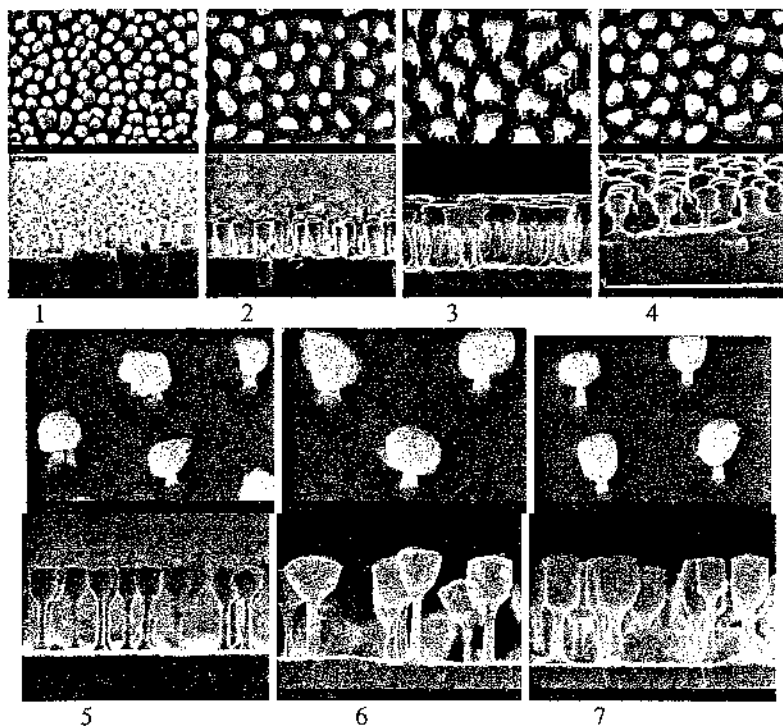


Рис. 1 – Изображения поверхностей и сколов двухслойной системы Al/Nb на этапе анодирования верхнего Al как описано в таблице 1 (номера образцов соответствуют номерам изображений), полученные на сканирующем электронном микроскопе

Сравнительный анализ СЭМ изображений на рис. 1 позволяет сделать некоторые предположения о механизме роста и образования оксидных ниобиевых наностолбиков. Видно, что форма и размер поры/ячейки оказывают свое влияние на механизм образования, форму и размер оксидного наностолбика. Можно отметить две существенные особенности, которые отличают ниобиевые столбики от танталовых. Во-первых, это образование нескольких (отчетливо видно на СЭМ изображениях 2-го и 3-го образцов, рис. 1) наноканалов, через которые и происходит заполнение пор АОА. Второй особенностью образования и роста АОН через матрицу АОА является необычная бокалооб-

разная форма самих столбиков АОН, что не характерно, например, для столбиков оксида тантала или вольфрама, которые повторяют форму пор АОА. Вероятно, причина такой необычной формы кроется в том самом механизме зарождения и роста через образование нескольких наноканалов, что будет рассмотрено в следующих работах. В данной работе для анализа ионпереноса и расчета чисел переноса АОН использовали наноструктуры, сформированные при наименьшем диаметре пор АОА (~ 15 нм), которому соответствует напряжение формовки 37 В. СЭМ изображения анодированной тонкой пленки ниобия через матрицу АОА при разных напряжениях представлены на рис. 2.

Механизм роста. На основе результатов анодирования тантала через поры АОА [2, 4, 5] стало возможно разработать механизм роста АОН, сформированного через поры АОА. В момент, когда барьерный слой АОА касается подслоя ниобия, начинается его локальное окисление благодаря встречной миграции катионов Nb^{5+} , Al^{3+} и анионов O^{2-} по пути подложка – барьерный слой – электролит – электрод и обратно. При этом локальное окисление подслоя ниобия в отличие от тантала начинается в нескольких точках, образуя тем самым до семи наноканалов в барьерном слое, через которые благодаря объемному росту АОН проникает в основание поры и там сливается в один оксидный столбик. Данная особенность впервые отмечена и характерна лишь для ниобия. После образования наноканалов начинается локальное окисление через них тонкой пленки ниобия, а окисление оставшегося у основания пор алюминия практически прекращается из-за высокой ионной проводимости барьерного слоя.

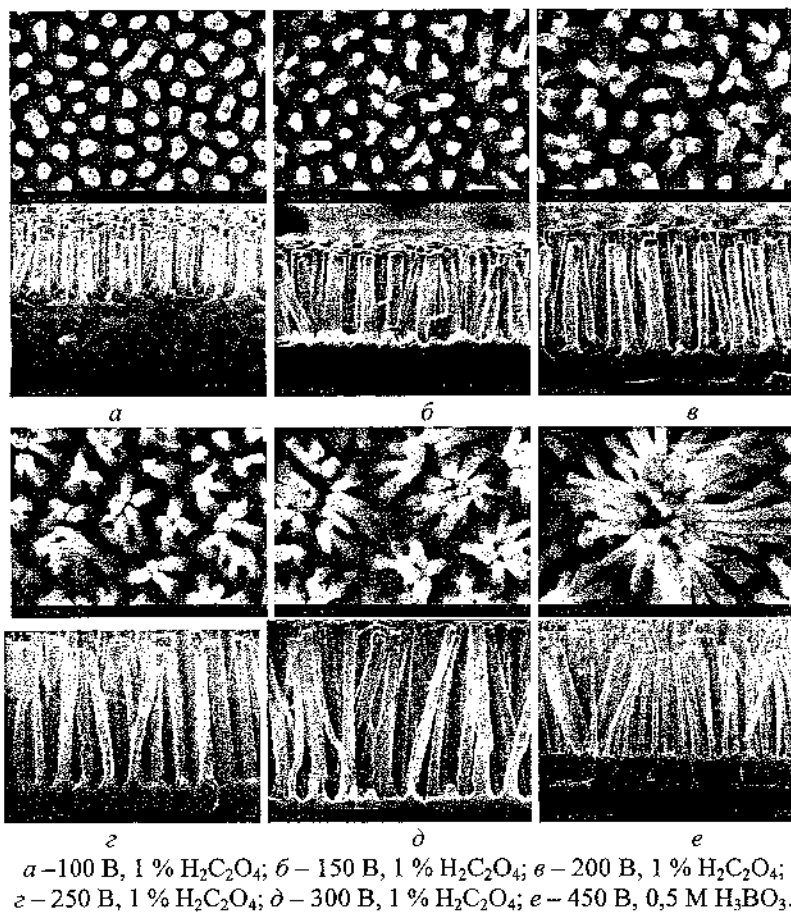


Рис. 2 – Изображения поверхностей и сколов двухслойной системы Al/Nb на этапе анодирования ниобия через поры АОА, полученные на сканирующем электронном микроскопе

Слияние оксида, «выползающего» из наноканалов в барьерном слое, можно объяснить различием свойств внутреннего барьерного оксида и внешнего слоя стенок пор АОА. Более высокое ионное сопротивление внешнего слоя стенок пор АОА может быть объяснено присутствием в нем катионных вакансий, связанной водой и другими

структурными дефектами. После слияние АОН продолжает расти, заполняя поры АОА, благодаря взаимной миграции ионов ниобия и кислорода сквозь высокопроводящий АОН, что способствует образованию дополнительных наноканалов в барьерном слое и увеличению диаметра уже существующих. В процессе окисления подслоя ниобия через поры АОА происходит постепенное доокисление участков алюминия под порами. Большой диаметр столбика ниобия, чем исходной поры АОА, можно объяснить явлением замещения, которое происходит в результате роста и развития столбика ниобия, так же как и в случае с танталом [2]. Рост столбиков вдоль поры АОА конкурирует с расширением оснований столбиков, расстояние между которыми уменьшается до тех пор, пока они не сольются в сплошной оксидный слой. Отношение между этими конкурирующими явлениями, влияющими на развитие верхней и нижней частей пленки, определяют коэффициент объемного роста, числа переноса разных степеней окисления ниобия, которые могут быть комплексными значениями, и отношение ионных сопротивлений оксида ниобия и АОА, окружающего столбики.

Более глубокое понимание механизма роста и образования оксидных ниобиевых наноструктур через матрицу АОА дадут результаты расчета чисел переноса оксида ниобия при разных формовочных размерах пор и ячеек АОА.

Числа переноса. Определение чисел переноса для АОН, полученного анодированием ниобия через поры АОА, основано на следующих утверждениях [2]. Во-первых, электролит для анодирования ниобия через поры АОА (1 % - й водный раствор кислоты $H_2C_2O_4$, и 0,5 % - й водный раствор H_3BO_3) не растворяет ни АОА, ни АОН. Во-вторых, присутствие в АОН компонентов электролитов, если и будет, то незначительным и им можно пренебречь. В-третьих, формирование АОН на границе раздела электролит/столбик ведет к заполнению поры АОА за счет прироста оксидного столбика; формирование АОН на границе раздела основание столбика/металлическая пленка приводит к расширению и слиянию оснований в непрерывный анодно-оксидный слой под пористым АОА. Это значит, что граница между верхней и нижней частями пленки может быть использована как метка, разделяющая оксиды, сформированные благодаря миграции катионов и анионов. Предполагая, что коэффициент переноса ниобия и оксида неиз-

менны в верхней (оксидные столбики) и нижней (сплошной слой АОН) частях пленки, число переноса ионов кислорода t_O может быть вычислено как

$$t_O = \frac{V_{low}}{V_{tot}} = \frac{V_{low}}{V_{low} + V_{tot}} = \frac{h}{(h + N \cdot l \cdot \pi \cdot r^2)}$$

где V_{low} – удельный объем на единицу площади сплошного слоя АОН, сформированного под порами АОА, т. е. ниже метки (нижняя часть пленки);

V_{up} – удельный объем на единицу площади столбикового АОН, сформированного в порах АОА, т.е. выше метки (верхняя часть пленки);

V_{tot} – весь объем сформированного АОН на единицу площади (нижняя и верхняя части пленки);

h – толщина нижней части пленки;

N – количество оксидных столбиков на единицу площади;

l – высота оксидных столбиков;

r – радиус оксидных столбиков.

Были проведены измерения морфологических параметров ниобиевых наноструктур на разных этапах формирования и проведены расчеты чисел переноса (табл. 2).

Таблица 2

Морфологические параметры оксидных ниобиевых наноструктур при разных напряжениях

Напряжение, В	h , нм	N , шт/нм ²	l , нм	r , нм	t_O	t_N
37	20	$1,39 \cdot 10^{-4}$	80	21	0,56	0,44
100	40	$1,4 \cdot 10^{-4}$	191	21,5	0,50	0,5
200	65	$1,38 \cdot 10^{-4}$	348	20,8	0,49	0,51
250	91	$1,35 \cdot 10^{-4}$	440	20,5	0,52	0,48
300	110	$1,42 \cdot 10^{-4}$	548	21,4	0,5	0,5
450	185	$1,4 \cdot 10^{-4}$	750	21	0,56	0,44

Как видно из табл. 2, числа переноса кислорода t_O и ниобия t_N не зависят от напряжения анодирования и составляют для кислорода и ниобия 0,5. Некоторое отклонение в ту или другую сторону может быть связано с погрешностью измерений и степенью воспроизводимости условий формирования наноструктур. Очевидно также, что коли-

чество столбиков на единицу площади не будет зависеть от напряжения анодирования через поры АОА и является величиной, определяемой режимом анодирования верхнего алюминия, в частности напряжением формовки, которое составляет 37 В, и определяет диаметр пор, а в результате и радиус столбиков, также не зависящий от напряжения анодирования. Зависимость высоты столбиков и толщины нижнего сплошного оксидного слоя от напряжения анодирования отражена на рис. 3 и является линейной.

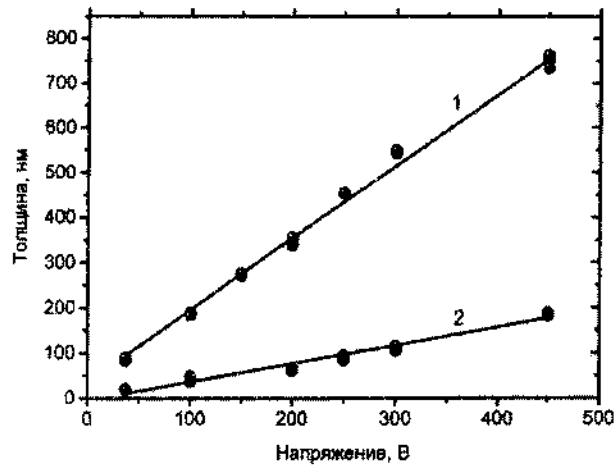


Рис. 3. Зависимости изменения толщины столбикового слоя и нижнего сплошного слоя от напряжения анодирования ниобия через поры анодного оксида алюминия: 1 – верхний столбиковый слой, 2 – нижний сплошной слой

Заключение. Таким образом, были сформированы уникальные оксидные столбиковые наноструктуры с разной геометрией методом последовательного анодирования сначала верхнего алюминия, а затем ниобия через сформированные поры АОА при разных напряжениях. Все полученные структуры исследованы на СЭМ, рассчитаны и проанализированы их морфологические характеристики и числа переноса. Обнаружено, что сформированные оксидные наноструктуры обладают своеобразной формой, не характерной для наноструктур других вентильных металлов, полученных таким же методом, например тантала

или вольфрама [2, 4]. Впрочем, присутствует и существенное отличие в механизме формирования столбиков АОН – это образования нескольких наноканалов в барьерном слое, в то время как при формировании столбиков оксида тантала всегда образуется лишь один наноканал. Измерения морфологических характеристик и расчет чисел переноса показали, что высота столбиков и толщина нижнего сплошного слоя АОН прямо пропорциональна напряжению анодирования. При этом числа переноса никак не зависят от напряжения анодирования и составляют для кислорода и ниобия 0,5, что полностью соответствует классической теории ионопереноса и литературным данным.

Литература

1. Mozalev A., Mozaleva I., Sakairi M., Sakairi M., Anodic film growth on Al layers and Ta–Al metal bilayers in citric acid electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. Pp. 5065–5075.
2. Mozaleva A., Smith A.J., Borodin S., Piihaukaa A., Hassel A.W., Sakairi M., Takahashi H. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Pp. 935–945.
3. Mozalev A., Sakairi M., Takahashi H. Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151, No. 11. Pp. F257–F268.
4. Mozalev A., Khatko V., Bittencourt C., Hassel A.W., Gorokh G., Llobet E., Correig X. Nanostructured Columnlike Tungsten Oxide Film by Anodizing Al/W/Ti Layers on Si // *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, No. 20. Pp. 6482–6493.
5. Mozalev A., Sakairi M., Saeki I, Takahashi H. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. Pp. 3155–3170.

IONIC TRANSPORT FEATURES DURING ANODIZING NIOBIUM VIA THE PORES OF ANODIC ALUMINA

A. Pligovka, G. Gorokh

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

Columnar niobium oxide nanostructures were formed by anodizing at voltages from 37 V to 450 V the niobium thin film via the pores of different diameters (from 15 to 100 nm) of anodic aluminum oxide (AAO) and investigated their morphology and structure by the scanning electron microscope. Dependencies of morphological size and structure of niobium oxide nanostructures on the anodization voltage and pore diameter AAO were determined. The mechanism of ionic transport during the anodizing process was described and the transport numbers of anions and cations were calculated during forming of niobium anodic oxide.

БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛАТФОРМЫ СО ВСТРЕЧНО-ШТЫРЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Т.В. Змитрович¹, А.И. Захлебаева², Г.Г. Горох²,
И.А. Таратын^{1,3}, В.В. Хатько¹

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

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

³ОАО Минский научно-исследовательский институт
радиоматериалов, Минск, Беларусь, mems.irma@gmail.com

Изучены тонкопленочные биочувствительные системы, их свойства, особенности использования в биосенсорных устройствах и конструктивные варианты их реализации. Разработаны конструкция и технологический маршрут изготовления биосенсоров на основе встречно-штыревой платформы для детектирования микроорганизмов емкостным и резистивным методами, исследованы пути оптимизации уже существующих аналогов за счет применения в их конструкции наноструктурированных материалов, в частности нанопористого анодного оксида алюминия.

Введение. Биосенсор – это устройство, включающее биологический чувствительный элемент, тесно связанный с преобразователем либо интегрированный с ним. Развитие биосенсоров обусловлено усилиями исследователей в нескольких направлениях. В основу описанных к настоящему времени конфигураций биосенсоров положено принципиально новое объединение хорошо известных ранее и не связанных друг с другом подходов. Одним из новейших подходов является использование встречно-штыревых электродов, для детектирования микроорганизмов. Основные преимущества таких сенсоров: их малые габариты, высокая чувствительность и быстрый отклик. Интерес к модифицированным электродам связан с потребностями ряда областей науки и практики в химических и биологических сенсорах. В портативных устройствах такие сенсоры

используются для определения веществ и микроорганизмов без предварительной пробы – подготовки анализируемых объектов. Многие сенсоры созданы на основе модифицированных электродов [1]. Существуют два типа биологических сенсоров на основе встречно-штыревых электродов: емкостные и резистивные, отличающиеся чувствительно-распознающим слоем. В емкостных сенсорах чувствительный слой действует как диэлектрик между двумя параллельными штыревыми электродами, в резистивных – чувствительный слой является резистором между двумя электродами. Откликом таких устройств является соответственно изменение емкости или сопротивления [2].

Конструкция биосенсора. Схема конструкции встречно-штыревого датчика представлена на рис. 1, его параметры определяются длиной и шириной электродов, зазором между электродами и их количеством. Величина сигнала пропорциональна площади поверхности всего массива, а фоновый шум пропорционален площади электродов.

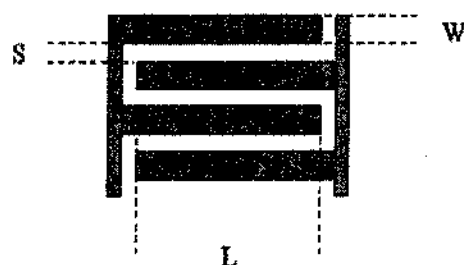


Рис. 1. Конструкция встречно-штыревого биосенсора

Отношение сигнал – шум может быть увеличено за счет уменьшения ширины электродов вследствие влияния объединения сферической и вертикальной диффузии носителей в области электродов. Близость электродов приводит к увеличению чувствительности и малому времени отклика. Повышение величины сигнала и соотношения сигнал – шум является результатом увеличения площади поверхности электродов за счет роста их толщины и выбора материала электродов [2]. Для лучшего понимания

функционирования биосенсора со встречно-штыревыми электродами на рис. 2 показано строение бактерии и представлена эквивалентная схема измерения импеданса с бактерией на гребенке.

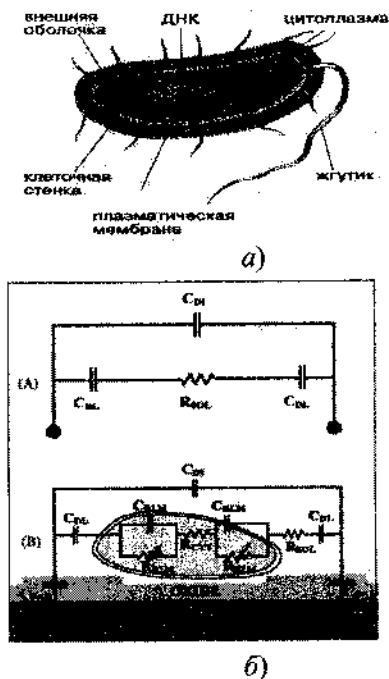


Рис. 2. Строение бактерии (а) и эквивалентная схема (б) измерения импеданса резистивного биосенсора в растворе (А) с бактерией (В) [3]

Удельное сопротивление цитоплазмы бактерии составляет $\sim 10^6 \text{ Ом/см}^2$, емкость двухслойной липидной мембраны $\sim 1 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^2$. Эти электрические характеристики вызывают изменение сопротивления и емкости между штыревыми электродами. На рис. 2, б представлена принципиальная схема, используемая для измерения импеданса электродов в растворе (А), где C_{DL} – емкость двойного слоя между электродом и электролитом, C_{DL} – диэлектрическая емкость электролита, R_{sol} – сопротивление раствора. Здесь также приведена эквивалентная схема (В) для бактерии, взаимодействующей с антителами, иммобилизованными на поверхности сенсора. Она

включает в себя сопротивление бактерии, в том числе сопротивление цитоплазмы – $R_{\text{цит}}$ и сопротивления мембраны клетки $R_{\text{блм.}}$, а также цепь включает в себя емкость клеточной мембраны – $C_{\text{блм.}}$. Кроме того, в этой электрической цепи присутствует паразитная емкость $C_{\text{пар.}}$, возникающая вследствие границы раздела между электродами и кремниевой подложкой [3].

При расчете оптимальной конструкции электродов, обеспечивающих максимальное соотношение сигнал – шум для резистивного и емкостного микробного сенсора, использовали соотношения, полученные в работе [3], которые связывают ширину электрода (W), ширину зазора (S) между электродами, их длину (L) и количество (N). Для биосенсора резистивного типа была разработана конструкция, имеющая следующие параметры: $W = 50$ мкм, $S = 7$ мкм, $L = 4000$ мкм, $N = 40$ шт., активная область датчика – $10,4$ мм². Для емкостного биосенсора: $W = 50$ мкм, $S = 15$ мкм, $L = 4000$ мкм, $N = 40$ шт., активная область датчика – $9,12$ мм². Биосенсор размером 7×8 мм имел контактные площадки к проводникам $-1,75 \times 2,7$ мм. На рис. 3 представлено изображение кристалла с биосенсорами резистивного (*а*) и емкостного типа (*б*).

Поскольку фиксация микроорганизмов осуществляется за счет физических и слабых химических взаимодействий между компонентами клеточных стенок и сорбирующей поверхностью биосенсора, представлялось чрезвычайно важным апробировать различные варианты покрытий сенсорной платформы. Следовательно, обеспечить поверхность биосенсорной платформы максимально большим количеством свободных химических связей путем формирования на ее поверхности слоев на основе наноструктурированных материалов, в частности нанопористого анодного оксида алюминия (АОА). Для этого были выработаны принципы создания биосенсоров на основе АОА, структурные характеристики которого (величина удельной поверхности, диаметр и объем пор, толщина пленки) можно изменять в широких пределах) [4].

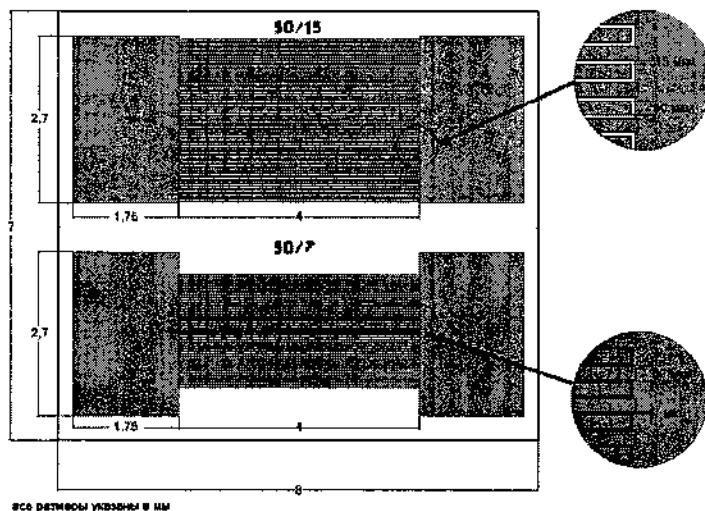


Рис. 3. Схематическое изображение кристалла с биосенсорами резистивного (а) и емкостного типа (б)

Технология изготовления биосенсора. Разработаны технологические маршруты изготовления биосенсоров на основе платформы со встречно-штыревыми электродами для детектирования микроорганизмов резистивным и емкостным методами. Алгоритм технологических маршрутов для изготовления резистивного и емкостного биосенсоров представлен на рис. 4. Последовательность их практически одинакова, для емкостного биосенсора проводится дополнительная операция анодирования (рис. 4, е) в электрохимических условиях, обеспечивающих необходимую ячеисто-пористую структуру АОА для определённых видов бактерий.

Исследованы геометрические размеры бактерий, регистрируемых разрабатываемыми биосенсорами. Созданы методики получения пористых слоев из АОА с различным структурированием пористой поверхности (рис. 5) [5], предназначенные для исследования влияния структуры поверхности сенсора на процесс фиксации микроорганизмов, что позволит обеспечить приемлемую чувствительность биосенсоров при измерении количества разных бактерий.

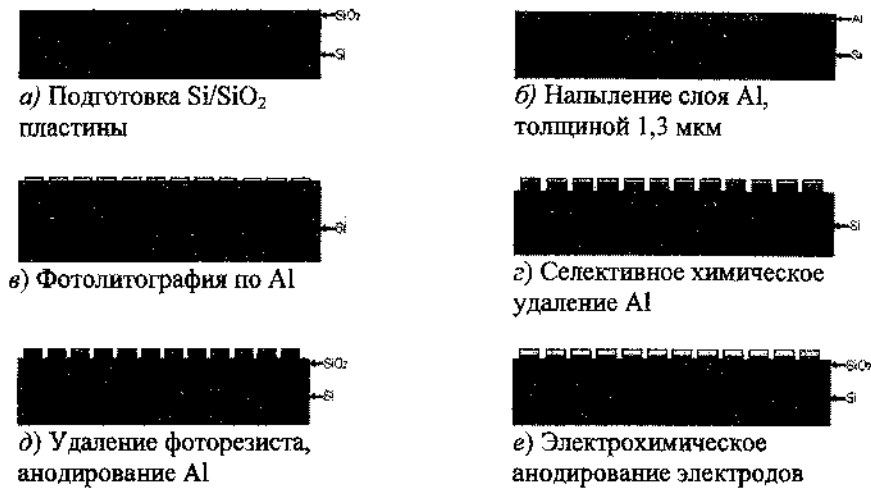


Рис. 4. Последовательность операций процесса формирования встречно-штыревых биосенсоров

Проведено модифицирование пористой поверхности АОА на основе иммобилизирующих слоев, получаемых в результате физической адсорбции ферментов на пористой поверхности и методом микрокапсулирования ферментов в порах АОА. При этом установлено, что адсорбируемые пленки с течением времени десорбируют и процесс этот зависит от рН и ионной силы раствора, концентрации субстрата, температуры, удельной поверхности и пористости АОА. Предотвратить десорбцию удалось при иммобилизации ферментов в поры геля. Фермент, заключенный в геле, не может выйти наружу, а объем пор АОА регулирует дозирование фермента в поре. Определены особенности регистрации сигнала на пористых иммобилизирующих слоях при детектировании микроорганизмов путём контроля изменения сопротивлений, позволившие оптимизировать соотношение размеров проводников и зазоров между ними во встречно-штыревой измерительной системе, а также ее площадь (длину и количество штырей).

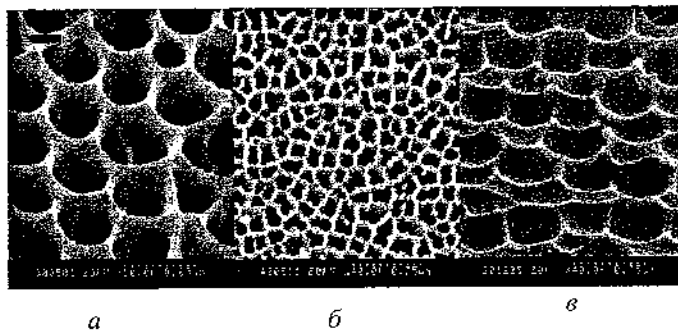


Рис. 5. Микрофотографии пленок АОА с различным структурированием пористой поверхности, предназначенных для иммобилизации

Разработанные биосенсоры предназначены для измерения количества микроорганизмов, имеющих следующие размеры: *Staphylococcus saprophyticus* – 0,905 мкм; *Escherichia coli B* – 2,236 мкм; *Salmonella typhimurium LT2* – 3,125 мкм; *Bacillus subtilis* – 4,693 мкм

Заключение. В результате анализа существующих конструктивных решений биочувствительных систем выработаны принципы создания биосенсора на основе платформы со встречно-штыревыми электродами с диэлектрическими слоями из нанопористого анодного оксида алюминия, модифицированными иммобилизующими слоями, получаемыми в результате физической адсорбции ферментов на пористой поверхности и путем их микрокапсулирования в порах АОА. Установлено, что капсулированный в поре фермент долгое время сохраняется в ней, а объем пор АОА регулирует его дозирование. Определены особенности регистрации сигнала на пористых иммобилизующих слоях при детектировании микроорганизмов путём контроля изменения сопротивлений, позволившие оптимизировать соотношение конструктивных параметров во встречно-штыревой измерительной системе.

Литература

1. Власов А.И., Денисов А.А., Елсуков К.А. Бионанобиоинженерия. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 215 с.

2. Bard A.J., Faulker L.R. Electromechanical methods and applications, second ed. New York: L.R., 2001. – 156 p.
3. Radke S., Alocilja E. Design and fabrication of an impedimetric biosensor. IE Sens, 2004. – 440 p.
4. Горох Г.Г., Обухов И.А., Соловей Д.В. «Интеллектуальные» покрытия на основе пористого анодного оксида алюминия // Материалы IX НТК «Твердотельная электроника, сложные функциональные блоки РЭА», 1– 3 декабря, 2010, г. Звенигород. С. 205 – 207.
5. Gorokh G.G., Borisenko V.E. et al. Nanoporous Alumina Substrates for Low-Power Chemical Sensors // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes. Ed. World Scientific Singapore, 2013. Pp. 614 – 617.

**COMPARATIVE ASSESSMENT OF LOW-TEMPERATURE
ELECTRON IRRADIATION IMPACT ON TEXTURING IN FCC
COARSE-GRAINED AND NANOCRYSTALLINE FE-NI-BASE
MATERIALS**

**S.M. Bugaychuk¹, M.V. Karpets², Yu.M. Troschenkov³,
S.E. Danilov⁴**

¹G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Acad. Vernadsky avenue, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

²I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.
of Ukraine, 3 Krzhyzhanovsky Street, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

³Institute for Magnetism, N.A.S. of Ukraine, 36-b Acad. Vernadsky
avenue, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

⁴Institute for Metal Physics, Russian Academy of Sciences,
18 Kovalevskaya St., GSP-170, Ekaterinburg 620219, Russia

It is shown first that low-temperature electron irradiation (producing only point defects in crystal lattice) induces texturing in coarse-grained fcc alloy Fe-24.3 % Ni-1.14 % C, whereas is reported formerly that in nanocrystalline Permalloy Fe-78 % Ni it prevents texturing. There is an explanation of irradiation-caused texturing in coarse-grained alloy as a classic residual macrostress relaxation process, along with interpretation of the mere macrostress release occurring in Nanopermalloy. They are based on different effects of anisotropy of macrostress release in fcc crystal lattice through the migration of vacancies induced by electron bombardment in crystallites of coarse-grained and nanomaterial.

It is known that in stable single-phase coarse-grained materials with grain size ranging from dozens to hundreds of micrometers after high-temperature quenching, at low temperatures the relaxation of solely quench macrostresses through texturing does not occur because the elastic energy barrier for this relaxation process is too high. This energy barrier may be surmounted through the e.g. heating to higher than quenching temperature. In this case the relaxing residual macrostresses should be relatively not high, as the crystal lattice distortions in crystallites of such high-temperature quenched coarse-grained material are quite small.

Nanomaterial synthesis through the electrodeposition [1] with grain size varying from dozens to a few hundreds of nanometers and very considerable relative part of interface in a structure, occurs within a range of relatively low temperatures. Obviously, these nanomaterials are in high-energy metastable state, far from thermodynamic equilibrium. In this case residual macrostresses have to be relatively high, which is an attribute of the rather large lattice distortions at the interface of crystallites. Yet, the energy barrier for the relaxation of macrostresses in such nanomaterials is not high because of both low electrodeposition (~40 °C) and abnormal grain growth temperatures (~300 °C) (see e.g. [1]). (And the abnormal grain growth is effected through texturing.) Is reasonable that this energy barrier might be easily surmounted. Note for comparison, that the strength decrease of classical grain-boundary relaxation with grain size increase is well known (see e.g. [2]). In fact, nanomaterial Fe-78 % Ni, electrodeposited at 40 °C [3], reveals change in texture after long 100-hour annealing at 150 °C [4], which means that the low energy barrier for texturing relaxation process has been surmounted (see last but one string in Table 1 [4]). (The (311), (222) and (400) diffraction intensities are essentially suppressed by annealing that testifies to the change of texture state of as-deposited specimen.)

Table 1. Relative X-ray diffraction intensities (%) for fcc Fe-78% Ni nanocrystalline Permalloy after different treatments. The diffractograms were taken at room temperature (The (220) and (331) reflections were not considered due to the low peak values)

Reflection plane	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)
As-deposited state	85.4	100	1.3	14.3	5.7	8.9	4.1
Annealed 150 °C 100 hrs	82.3	100	0.8	8.2	3.6	6.8	1.8
Irradiated 150 °C 100 hrs	88.7	100	1.6	14.9	5.7	9.4	6.9
Relative changes of relative X-ray diffraction intensities (%) as compared to the as-deposited state, caused by:							
Annealing 150 °C 100 hrs	- 3.63 %	0.00 %	-	- 42.66 %	- 36.84 %	- 23.60 %	-
Irradiation 150 °C 100 hrs	3.86 %	0.00 %	-	4.20 %	0.00 %	5.62 %	-

It is known that mobile point defects (e.g. Frenkel-pairs) should facilitate the macrostress relaxation in solids. Moreover is proved that during the simultaneous effect of annealing and high density of point defects, generated by electron bombardment, in Nanopermalloy Fe-78% Ni at 150 °C the texturing was fully suppressed [4], that (in authors' judgment) means that the energy barrier for macrostress relaxation was not overcome during the macrostress release through this treatment (see last string in Table 1 [4]). (The (311), (222) and (400) diffraction intensities are almost unchanged by irradiation at the annealing temperature that testifies to the preservation of the texture state of as-deposited specimen.)

In this work, texturing under the impact of mobile point defects at low temperatures (when the mobility of grain boundaries is essentially suppressed) will be discussed phenomenologically, in terms of residual macrostress relaxation when transiting from coarse-grained to Nanomaterial, both having the residual macrostresses in as-prepared state.

In foils of coarse-grained fcc alloy Fe-24.3 % Ni-1.14 % C residual macrostresses were created through the quenching at 1150 °C into the oil (detailed specimen preparation procedures are stated in [5]). In fcc nanocrystalline Permalloy Fe-78 % Ni these macrostresses occur because of electrodeposition at 40 °C which ensures essential grain misorientation in a structure of as-deposited material [3]. In order to increase the content of point defects in fcc crystal lattice the coarse-grained alloy [5] was irradiated at 80 °C with integral flux of electrons 10^{19} el/cm² for 160 hr while the nanomaterial [4] acquired the same irradiation dose of electrons at 150 °C for 100 hr. (Despite the energy differences of bombarding electrons (3 and 5 MeV), alloys' contents, irradiation temperatures and time periods for coarse-grained and nanomaterial respectively, both of these treatments ensure production of solely point defects in fcc crystal lattice of different Fe-Ni – base materials, while some differences of above-mentioned factors affecting the contents of irradiation induced point defects and rates of their migration in crystal lattice of coarse-grained and nanomaterial are not considered as significant to account for the present consideration.)

X-ray research for fcc Fe-24.3 % Ni-1.14 % C alloy was performed at room temperature with monochromatic Co K_α-radiation using a "DRON-3M" diffractometer. The X-ray diffraction spectra were approximated with a pseudo-Voigt function to determine angular locations of K_{α₁} – components of diffraction and to calculate the integral diffraction

intensities using special software for full-profile analysis of X-ray spectra [6]. The optical microscopy was used to evaluate the grain size (D) of the austenite specimen in coarse-grained material.

The Table 2 shows that (111) diffraction intensity is suppressed by more than 60 % after irradiation [7], that unambiguously testifies to the change of texture state of as-quenched coarse-grained alloy.

Table 2. Changes of integral X-ray diffraction intensities (I), widths of diffraction maxima (Δ), lattice parameter (a) and grain size (D) after electron irradiation of Fe-24.3 % Ni-1.14 % C austenite

As-quenched austenite			Irradiated austenite	
Reflection	(111)	(311)	(111)	(311)
2 θ (degr)	50.988 \pm 0.001	110.914 \pm 0.001	50.939 \pm 0.001	110.79 \pm 0.001
I(arb.units)	32803 \pm 200	31571 \pm 343	12511 \pm 153	32030 \pm 395
Δ (degr)	0.063 \pm 0.001	0.185 \pm 0.002	0.079 \pm 0.001	0.142 \pm 0.002
a (Å)	3.599 \pm 0.001	3.6014 \pm 0.0005	3.603 \pm 0.001	3.6041 \pm 0.0004
D (μ m)	40(\pm 2)		42(\pm 2)	

A well-known fact is that in stable, single-phase coarse-grained materials the annealing caused texturing may only occur at more high temperature than the highest one of all the previous annealing heat treatments (if the grain boundaries are mobile at these temperatures). At the same time, despite the immobility of grain boundaries at low temperatures, coarse-grained alloy is textured at 80 °C just for electron irradiation after high-temperature quenching. Since the electron irradiation with energies \sim 3 (5) MeV generates only point defects in crystal lattice [8] and the texturing is considered as only stress relaxation process, then is confirmed that the essentially increased content of mobile point defects caused by electron irradiation actually facilitates macrostress relaxation at low temperatures in high-temperature quenched coarse-grained material.

Several simplifications and suppositions should be done to explain the occurrence of low-temperature electron irradiation-caused macrostress relaxation through texturing in coarse-grained alloy along with its suppression in nanocrystalline material. Residual macrostresses exist only by the reason of untextured state (grain misorientation) in polycrystalline material. These macrostresses are the only controlling factor of the elastic distortions' energy (E) of the crystal lattice of crystallite, which possesses the zero value with

complete elimination of the macrostresses. Elastic distortions are uniformly distributed (that means that the macrostresses in every point inside of crystallite should be approximately equal). And only at the boundary the elastic distortions are essentially larger than those in the body of crystallite. The energy difference (ΔE) for elastic distortions at the grain boundary and in the body of crystallite is supposed to be the origin of texturing relaxation process with energy barrier equal to ΔE . Elastic distortions at the boundary and in the body of crystallite are smoothed with full texturing ($E \neq 0$, $\Delta E = 0$) as well as complete macrostress release when they are just eliminated (E , $\Delta E = 0$). Grain boundaries may be considered as the main source of point defects, which eliminate point defects for an unlimitedly long time regardless of defects density in crystal lattice. It is also worth noting that, because of the crystalline anisotropy of the fcc lattice of polycrystalline material (i.e. packing density anisotropy), the vacancy migration to sinks (grain boundaries) occurs anisotropically, and principal directions of crystalline anisotropy match with those for anisotropic vacancy migration.

According to [9], the experimentally measured relative content of Fe-atoms with nearest-neighbor C-interstitials in Fe-24.3 % Ni fcc solid solution after high-temperature quenching corresponds to the random atomic distribution of 1.14 % C in it, while the chemically analyzed composition of the whole alloy was Fe-24.3 % Ni-1.14 % C. It means that there is no peculiarity of C-atomic distribution at the grain boundaries as compared with those for crystallites. Such a statistical distribution of C-atoms should not substantially affect the mobility of the grain boundaries, especially at relatively low temperature of 80 °C, when C-interstitials are hardly mobile in fcc lattice. Moreover, for instance, even classical grain-boundary relaxation, occurring at relatively high temperatures, is vice versa suppressed by interstitials (see e.g. [2]), that may only imply the occurrence of more essential electron irradiation caused texturing relaxation process in interstitial-free coarse-grained alloy, -formally more relevant for comparison with Nanomaterial.

The irradiation caused increase of vacancy concentration and migration of vacancies, which locally eliminate the elastic lattice distortions and therefore release macrostresses in all lattice points occupied by vacancies, - decrease the elastic distortions' energy of crystallites, consequently they lower the energy barrier for macrostress relaxation. One may claim that the release of macrostress through the anisotropically migrating vacancies also occurs anisotropically in every crystallite of polycrystal. It is also worth noting that the elastic distortions' energy of crystallite depends on the macrostresses, but this

energy and its decrease rate during the vacancy migrations do not depend on how (iso- or anisotropically) the macrostress release occurs in crystallites. At the same time, while there is stress release anisotropy, the rate of lowering of the energy barrier for texturing relaxation process depends on how the average crystallite dimensions along principal directions of stress release anisotropy are well commensurable. Still, this factor may essentially affect if only the particular crystallite has substantial size (as compared with lattice spacing), which is always commensurable with the average length of migration of vacancies till their annihilation at the grain boundary. Therefore, it is in coarse-grained alloy where the rate of lowering of the energy barrier for texturing relaxation process may turn out to be remarkably dependent on the anisotropy of macrostress release in the crystallites. In particular, due to the anisotropy of macrostress release in coarse-grained material the rate of lowering of the energy barrier for texturing relaxation process may turn out to be higher than that of the elastic distortions' energy decrease in the crystal lattice of crystallite. The anisotropy of macrostress release in crystallite of coarse-grained material motivates the macrostress migration (i.e. their redistribution for equilibration throughout the crystallite). The latter causes change of the crystallite orientation by displacing the grain boundary - as soon as the lowering energy barrier for macrostress relaxation removes with decreasing elastic distortions' energy of crystallite. The imaginary scheme of the above-mentioned energy relationships with increasing irradiation dose is presented in Fig. 1.

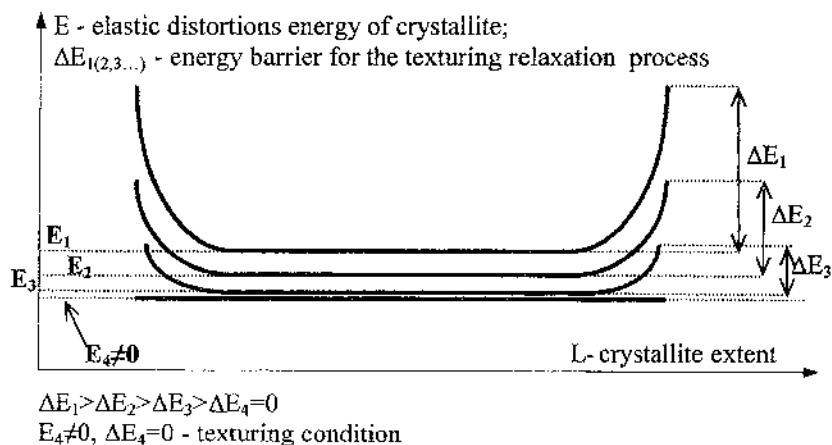
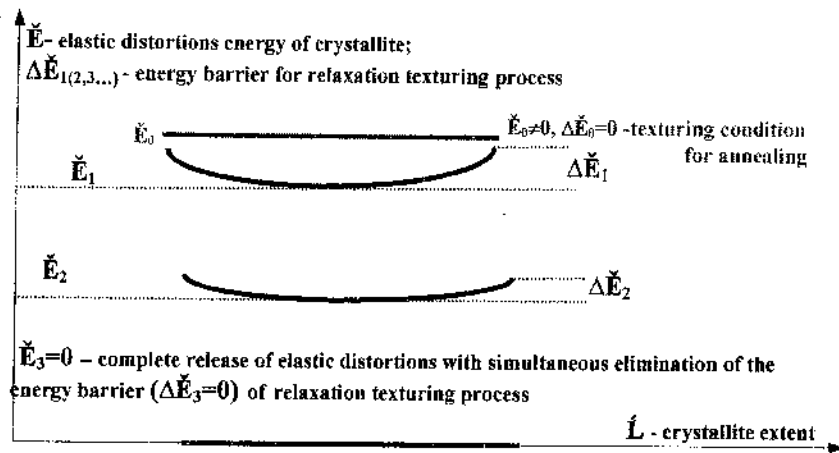


Figure 1. The scheme of lowering elastic energies with increasing irradiation dose in crystallite of coarse-grained material

This is a phenomenologic understanding of the texturing macrostress relaxation process in coarse-grained high-temperature quenched material, caused by increased concentration of mobile vacancies during low-temperature electron irradiation, when the grain boundaries are thermally immobile.

In nanocrystalline material that has an almost thousand times smaller grain size ($22\text{--}26 \pm 5$ nm, [4]) compared to those for coarse-grained alloy ($40\text{--}42$ μm), the anisotropy of vacancy migrations in crystal lattice also takes place. However, for extremely short track of vacancy migrations in crystallite of nanomaterial compared to those for coarse-grained alloy, the existing anisotropic migration of vacancies should not bring to any noticeable differences of real fluxes of vacancies along different directions in crystallite of nanomaterial. Therefore virtually there's no anisotropy of macrostress release caused by anisotropic vacancy migration in crystallites of nanomaterial. The occurring macrostress release is quite uniform throughout the crystallite of nanomaterial, hence the decrease of the elastic distortions' energy is balanced out by lowering of the energy barrier for macrostress relaxation – so that the energy barrier for macrostress relaxation always exists with certain value of elastic distortions' energy. And this energy barrier is not surmounted (despite the low-temperature mobility of the grain boundaries) because of efficient lowering of the elastic distortions' energy (rather than energy barrier) through the irradiation. Therefore, macrostress release occurs for all the time of electron irradiation without any macrostress relaxation. (As stated above, the latter exactly occurs through texturing at the same temperature and in the same nanomaterial without electron irradiation impact, - that is certainly due to the mobility of grain boundaries which ensures surmounting the low energy barrier for macrostress relaxation as a result of rise of the elastic distortions' energy rather than the energy barrier for relaxation until elimination of the latter during the conventional low-temperature annealing (Fig. 2).) The energy barrier for macrostress relaxation is just allegedly depressed by means of the macrostress release (meaning a uniform macrostress release), and it occurs until the complete elimination of the above-mentioned energy barrier for the complete macrostress release caused by irradiation. The imaginary scheme of the above-mentioned energy relationships with increasing irradiation dose is presented in Fig. 2.



$$\Delta\check{E}_1 > \Delta\check{E}_2 > \Delta\check{E}_3 = 0 \quad (\check{E}_1 \gg E_i, \Delta\check{E}_i \ll \Delta E_i, \check{L} \ll L)$$

Figure 2. The scheme of lowering elastic energies with increasing irradiation dose in crystallite of nanomaterial

There exists a correlation of the degree of elimination of macrostresses with decrease of lattice parameter (a) of nanomaterial after electrodeposition (0.3556 ± 0.0001) nm – namely after both annealing through the texturing macrostress relaxation process (0.3554 ± 0.0001) nm and electron irradiation through the macrostress release at the same temperature ($0.3553 (\pm 0.0001)$ nm) ([4]). The small change of lattice parameter is due to the long-range atomic Ni_3Fe ($L1_2$)-type ordered state of fcc nanostructured electrodeposit for which the reference sample is completely ordered coarse-grained Ni_3Fe intermetallic compound with $a=0.35523$ [10].

When transiting from coarse-grained fcc Fe-Ni-base to nanomaterial, the huge track shortening of anisotropic vacancy migration to grain boundaries (as sinks) enables to even out the anisotropy of macrostress release, caused by this anisotropic vacancy migration. With the substantial increase of the density of mobile point defects in fcc crystal lattice through the electron irradiation at low temperatures (when the thermal mobility of grain boundaries is essentially suppressed), it is exactly the anisotropy of macrostress release that can cause texturing macrostress relaxation process in coarse-grained alloy, while in nanomaterial the mere uniform macrostress release occurs without macrostress relaxation, i.e. without texturing relaxation process.

Several remarks on the extension of scientific scope of relaxation texturing phenomena and applicability of texture suppression in Nanomaterials may be respectively proposed as an addendum.

The extremely vast texturing in such Nanomaterials (as a relaxation process) is, in principle, promising regarding yielding the specific relaxation spectrum which is attributed to any particular texturing. It may turn out a principal breakthrough in quantitative, energy, statistical interpretation of the relaxation texturing phenomena which is only possible at low temperatures (we fortunately have in our texture experiment) when the background Internal Friction effects in crystal lattice are relatively tempered. Still such a real observation of the texturing relaxation is possible provided that the texturing is strictly elementary process, - for instance, the grain boundary shift is effected through the only rotation or migration (or there exists some precise relationship of partial contributions of these two components to the grain-boundary displacement in which the rotation is supposed to dominate). In fact it is only technologic issue of oriented Nanomaterials synthesis (when the approach to the relaxation measurements is correct). At the same time the verification of the applicability of material itself for observation of this relaxation process (namely the relative part of every type of elementary grain boundary displacements for texturing) is actually possible at the moment, and such searches of appropriately texturing material are in progress. The above-mentioned texturing study is important, as only separation of such a relaxation texturing in some material would enable to use the knowledge about it aiming at useful this process control. For instance, the occurrence of some texturing disables macrostress release, when the latter may be practically needed for the purpose of the complete retention of the particular texture state (and consequently the related texture-sensitive properties) of the specific easy-texturing material. At the same time, the use of such texturing study may help in prevention of the texturing by means of the synthesis of the hard-texturing material. (In both cases is meant the retention of the certain texture state after material synthesis.)

The interpretation submitted in this work enables to make the inference on the reasonableness of the advancement of innovative trend in nanotechnologies – synthesis of radiation-resistant nanomaterials and nanocoatings with stable texture state, that may, for instance, turn out to be a modern technologic problem for aerospace materials.

S.M. Bugaychuk greatly acknowledges consulting with world-famous Prof. Jerzy Szpunar of the McGill University Montreal Canada, Dr. Alexey Sozinov of the AdaptaMat Ltd. Helsinki, Finland, Prof. Igor S. Golovin of the Moscow Institute for Steel and Alloys, Russia and Prof. Michail Blanter of the Moscow State University of Instrumental Engineering and Information Science, Russia.

References

1. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T., On the contribution of triple – junctions to the structure and properties of nanocrystalline metals. *Scripta Metall. et Materialia*, July 1990. Vol. 24. Pp. 1347–1350.
2. Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhäuser H., Sinning H.-R. *Internal Friction in Metallic Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
3. Park Y.B., Park J., Kim S.S., Yim T.H. Development of textures in nanocrystalline Ni-20wt-%Fe alloy // *Proc. of the Inter. Conf. on Processing and Manufacturing of Advanced Materials — THERMEC '2000* (held in Las Vegas, NV, USA, December 4 – 8, 2000), CD-ROM / eds. T. Chandra, K. Higashi, C. Suryanarayana and C. Tome, Elsevier Science, Oxford, UK (2001).
4. Bugaychuk S.M., Nadutov V.M., Karpets M.V. and Troschenkov Yu.M. Effect of electron irradiation on texturing in electrodeposited nanocrystalline alloy Fe-78%Ni, *Scripta Materialia*, December 2007. Vol. 57. Pp. 1028–1031.
5. Bugaychuk S.M. and Park Y.B. Electronic irradiation modification in parent Fe-Ni-C austenite and Snoek-like effects in induced alpha-martensite // *Mat. Sci. Eng. A*. April 2004. Vol. 370. Pp. 127–130.
6. ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pw23.exe
7. Bugaychuk S.M. Phase transformations in electron-irradiated Fe-22.4 at.% Ni-5.125 at.% C austenite: Doctoral Thesis, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, 1998, Kiev, Ukraine.
8. Weiss R. *Solid State Physics*, Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press, 1963.
9. Bugajchuk S.M., Tarasenko A.V. A study of atomic distribution in Fe-22.4 at.% Ni-5.125 at.% C. *Metal Physics and Advanced Technologies*, October 1999. Vol. 17. Pp. 1285–1290.
10. Pearson W.B. *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals-2* // *Intern. Series of Monographs in Metal Physics and Physical Metallurgy*. Vol. 8 / Ed. G.V. Raynov, National Research Council, Ottawa, 1965.

ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКАЛЬЦИТА

В.И. Жорник, А.В. Ивахник, В.П. Ивахник

Объединенный институт машиностроения

НАН Беларуси, Минск, Беларусь

zhornik@inmash.bas-net.by

Представлены особенности структуры дисперсной фазы и свойства комплексной сульфонат кальциевой смазки, полученной на основе химически синтезированных наноразмерных частиц кристаллической модификации карбоната кальция (кальцита). Показаны области применения разработанных смазок.

Введение. Сверхщелочные сульфонаты кальция, являющиеся основой для получения сульфонатных смазок, широко используются в качестве моющих и диспергирующих присадок к моторным маслам, а также ингибиторов коррозии. В сульфонатных присадках карбонат кальция имеет аморфную структуру с размером частиц 2–15 нм. Они стабилизированы в масле сульфонатом кальция, образуя светлые и чистые дисперсии малой вязкости. Простейшим способом получения пластичных смазочных материалов (ПСМ) из сульфонатных соединений является их обработка при определенных условиях активными агентами, преобразующими аморфный карбонат кальция в одну из кристаллических его модификаций (кальцит), размеры частиц которого составляют 15–50 нм, без образования волокнистой структуры дисперсной фазы (ДФ). Подобные ПСМ обладают хорошими антикоррозионными, противозадирными и противозносными свойствами при высокой температуре каплепадения, однако характеризуются низкой механической стабильностью, плохой прокачиваемостью при низких температурах, что ограничивает область их применения.

Эффективным направлением повышения реологических свойств сульфонат кальциевых ПСМ является формирование их дисперсной фазы на основе комплексных солей с образованием тиксотропных высокоструктурированных коллоидных дисперсий.

Результаты исследований и их обсуждение. В комплексных сульфонат кальциевых дисперсиях отдельные микромицеллы с индивидуальным наноразмерным ядром в составе нескольких солей и стабилизирующей оболочкой из сульфоната кальция и кальциевой соли 12-гидрооксистеариновой кислоты образуют макромицелярную трехмерную структуру, т.е. непосредственно дисперсную фазу, которая может быть использована для приготовления пластичных смазок.

При получении комплексных сульфонат кальциевых (kSuI Ca) ПСМ сначала синтезируются центры кристаллизации в виде аморфноподобных частиц карбоната кальция (фатерита), затем они покрываются высокомолекулярной оболочкой, происходит переход аморфного центра в кристаллическую модификацию карбоната кальция (кальцит) (на рис. 1 это отражает снижение пика $2\theta = 18^\circ$ и синхронное повышение пика $2\theta = 29^\circ$), рост волокон и образование трехмерной структуры (химический принцип получения центров кристаллизации ДФ). Для получения комплексной сульфонат кальциевой смазки с повышенными свойствами необходимо добиваться степени перехода аморфного карбоната кальция в его кристаллическую модификацию (кальцит) до уровня более 60–70 %. При этом структура дисперсной фазы kSuI Ca ПСМ формируется в виде совокупности звездообразных мицелл, состоящих из ядра нанокальцитного ядра (размер не превышает 200 нм), тонких игольчатых кристаллов кальцита толщиной порядка 100 нм и длиной 1–5 мкм, скрепленных аморфноподобной фазой (фатеритом) и связанных между собой за счет межмолекулярного взаимодействия (рис. 2).

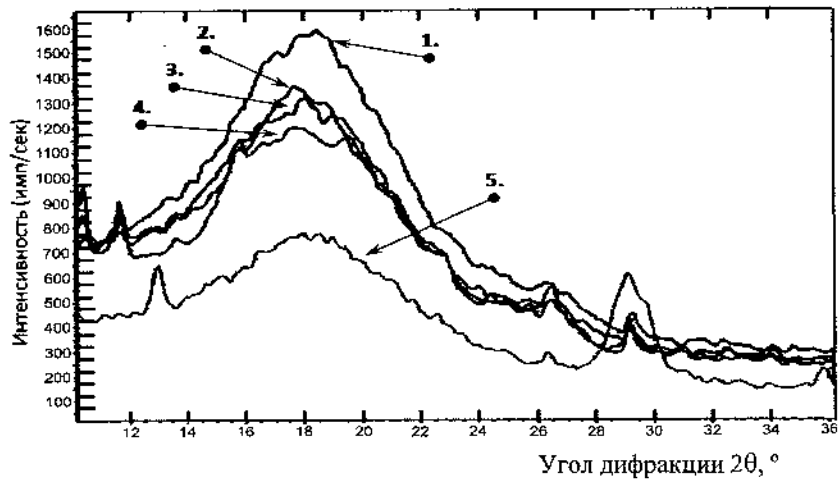


Рис. 1. Рентгенограммы КСК ПСМ на различных стадиях получения: 1 – 90 °С, 2 – 130; 3 – 180; 4 – 235; 5 – готовая смазка

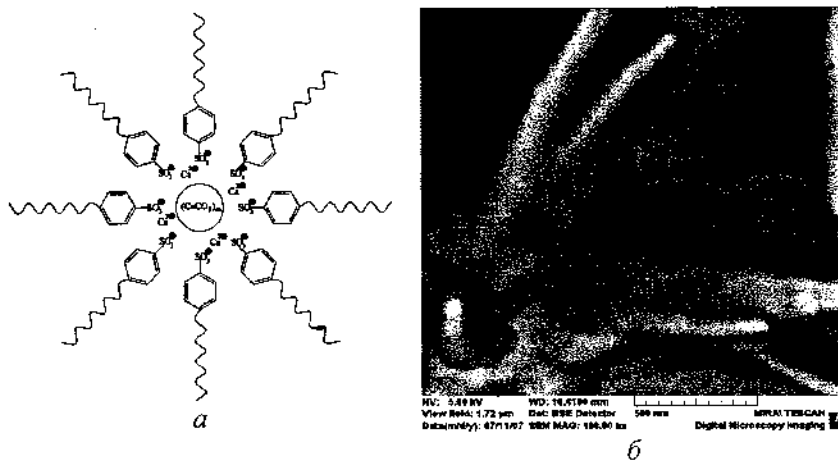


Рис. 2. Модель (а) и микроструктура мицеллы kSulCa ПСМ (б)

Уникальное строение дисперсной фазы kSulCa ПСМ обеспечивает значительно более высокий уровень ее механической стабильности

(испытания по ГОСТ 19295-73) по сравнению с комплексными литиевой (kLi) и кальциевой (kCa) смазками (таблица).

Механическая стабильность ПСМ

Количество циклов нагружения	Изменение пенетрации, мм ⁻¹		
	kLi ПСМ с пакетом добавок	kCa ПСМ с пакетом добавок	kSulCa ПСМ
10 000	62	145	5
50 000	70	180	5
100 000	95	193	8

Микроструктура дисперсной фазы kSulCa ПСМ до и испытаний, представленная на рис. 3, свидетельствует о том, что ее изменения в процессе испытаний незначительны.

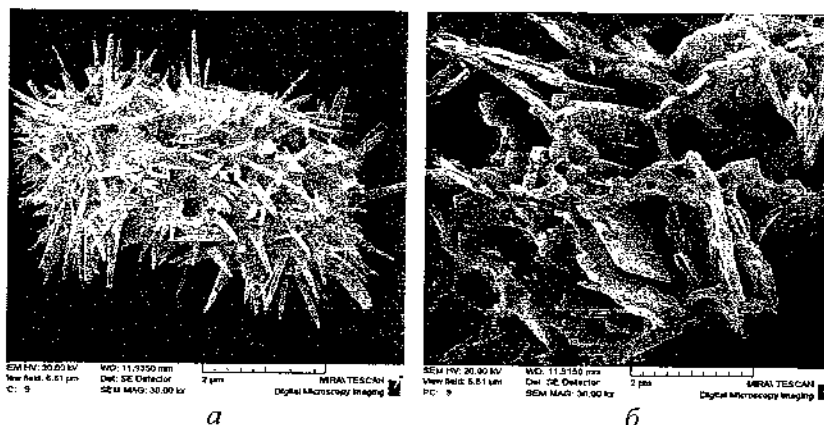


Рис. 3. Микроструктура дисперсной фазы kSulCa ПСМ до (а) и после (б) испытаний

Определение противоизносных и противозадирных свойств ПСМ проводилось на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75, нагрузочные кривые представлены на рис. 4.

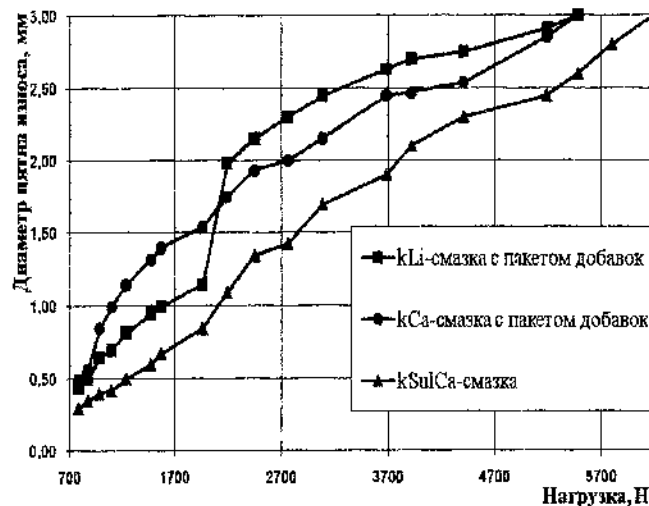


Рис. 4. Нагрузочные кривые ПСМ

Из представленных данных видно, что kSulCa ПСМ обладает наиболее высоким уровнем противоизносных и противозадирных свойств. Так, нагрузка заедания составляет 2520 Н, а нагрузка сваривания – 6200 Н. Нагрузочная кривая kSulCa ПСМ практически не имеет скачков, носит равномерно возрастающий характер, что свидетельствует об отсутствии задиров и равномерном изнашивании шаров.

Полученный по разработанной технологии kSulCa ПСМ обладает высокой термостойкостью, его температура его кашлепадения составляет 320 °С.

Заключение. Химический синтез центров кристаллизации дисперсной фазы kSulCa ПСМ обеспечивает химическую чистоту и стабильность размеров наночастиц дисперсной фазы, высокую степень упорядоченности ее структуры, что в значительной степени предопределяет повышенные эксплуатационные характеристики kSulCa ПСМ. Форма структурированного подвижного каркаса дисперсной фазы kSulCa ПСМ обуславливает высокую ее адаптивность к уровню механической и термической нагруженности трибосопрежения. По совокупности эксплуатационных параметров

(термостойкость, механическая и коллоидная стабильность, водостойкость, смазывающая способность, прокачиваемость и др.) kSulCa ПСМ существенно превосходят своих предшественников, в том числе комплексные литиевые, комплексные кальциевые, комплексные алюминиевые и полимочевинные смазки. Особенно эффективно использование kSulCa ПСМ в узлах трения, работающих в экстремальных условиях (при высоких (до 240 °С) температурах, в контакте с соленой водой, при высоких ударных нагрузках).

Разработанная смазка OIMOL KSC WR 2 является универсальной для подшипников качения и скольжения мобильной техники, технологического оборудования, средств морского базирования и др., работающих в широком диапазоне нагрузок и температур.

THE GREASES BASED ON NANOCALCITE

V.I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, V.P. Ivakhnik

Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

The features of the structure of dispersed phase and properties of the complex calcium sulfonate grease prepared on base of chemically synthesized nanosized particles of the crystalline modification of calcium carbonate (calcite). The fields of application of developed greases are shown.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИННОВАЦИОННОЙ СРЕДЫ

К.Э. Жаафар¹, Э.М. Шпилевский²

¹Институт подготовки научных кадров НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, kseniyajaaf@mail.ru

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь; eshpilevsky@rambler.ru

Сформулированы важнейшие проблемы, возникшие в результате развития экономик стран за последние десятилетия. Высказаны некоторые предложения, реализация которых на законодательном уровне, в школе, в вузах, в научных и производственных коллективах поможет, по мнению авторов, решить проблемы формирования инновационной среды.

За последние десятилетия в мире резко сократился временной разрыв между окончанием научной разработки и началом производства, основанного на этой разработке. На фоне роста численности населения Земли и уменьшения запасов ресурсов, возросла конкурентная борьба за доступ к ресурсам и передовым технологиям. Рыночная экономика ввергла человечество в дарвинистские экономические и нравственные взаимоотношения, при которых выживает сильнейший. Ранее самостоятельные виды деятельности: образование, наука, производство, продажа продукции – теперь слились в единую экономическую цепочку. Раньше научные разработки доходили до производства за годы и десятилетия после их опубликования через инженеров и изобретателей. Время и ум инженеров осуществляли отбор наиболее эффективных для данного изделия разработок без всяких организационных форм [1]. В настоящее время мировое сообщество вступает в новый этап экономического развития, этап, в котором будут главенствовать инновационные технологии, (то есть определяющая роль в развитии экономики должна принадлежать науке) [2]. К началу XXI века в определяющих отраслях производства смена технологий стала происходить через 7-8 лет, а в ряде отраслей чаще [1, 3]. Частая смена

технологий, обусловленная научно-техническим прогрессом, привела к новому структурированию экономики, необходимости подготовки специалистов с другим набором компетенций, формированию инновационной среды и инновационного мышления.

Эти глобальные процессы отразились на развитии экономик практически всех стран, породили ряд проблем. Перечислим основные из них.

1. В современном обществе потеряна самостоятельная ценность знаний. Дипломированных специалистов избыток, даже с двумя и тремя дипломами, а умеющих решать серьезные задачи, мало. Их надо растить. Должна быть мотивация для получения знаний и умений.

2. Сложившиеся за последние десятилетия тенденции: индивидуализация общества, потеря идеалов, снижение энтузиазма работников, потеря престижа творческого работника затрудняют формирование инновационной среды.

3 Система стимулирования инновационной деятельности (материальный и моральный компоненты) [3] слабо стимулирует конкретных новаторов.

4. Созданные инновационные учреждения (технопарки, инкубаторы и т.п.) не многочисленны, еще не имеют достаточного опыта, не всегда укомплектованы квалифицированными кадрами.

5. Промышленные и сельскохозяйственные предприятия – наиболее заинтересованные в инновациях субъекты хозяйствования – не имеют технической и кадровой базы, а также финансовых средств для осуществления такой деятельности.

6. При отборе инновационных научных разработок не определены роли ученых и производителей, правила их стимулирования, финансовое обеспечение и ответственность организаций.

7. Руководители промышленных и сельскохозяйственных предприятий не заинтересованы в инновационной деятельности, так как она требует финансовых вложений, вносит дополнительные заботы и ответственность, содержит значительные риски. Уместно отметить здесь, что ведущим специалистам на производстве психологически трудно решать проблемы замены технологии и оборудования, которые только несколько лет назад были освоены и теперь еще могут работать.

8. Научно-техническое и сервисное отставание от передовых стран посеяло недоверие специалистов промышленности к возможности отечественной науки. Это недоверие поддерживается

средствами массовой информации и очевидностью краткосрочной выгоды закупки зарекомендовавших себя импортных комплексов.

Однако, ориентация на импортные технологии обрекает на систематическое отставание, так как на время закупки, а тем более на время введения импортного производственно-технологического комплекса, продавец-разработчик уже, как правило, завершает создание технологии нового поколения.

9. «Утечка мозгов» (ученых и инженеров), причем утечка двойная – за рубеж и внутренняя утечка (работа не по специальности, чаще всего в коммерческих или чиновнических структурах) приобрела катастрофические масштабы. 40% научных сотрудников стран Северной и Южной Америки – выходцы из бывших республик СССР [4]. Кроме того, много инженеров и физиков у нас работает не по специальности. Получается, что мы берем лучших, нацеленных на естественно-научное направление, а потом из них готовим торгашей. В ряде случаев в науку идут те, кого не берут коммерческие структуры.

Решение возникших трудностей в сфере инновационного развития и формирования инновационной среды в странах постсоветского пространства часто пытаются возложить на ученых. Однако, хотя ученые умеют познавать тайны природы, они, как правило, не умеют применить результаты своих исследований в конкретном практическом производстве. Мировой опыт показывает, что затраты на исследовательскую работу, на изготовление опытного образца разработанного изделия и на организацию его коммерческого производства соотносятся как 1:10:100. Ученому дают одну единицу ресурсов, а спрашивают за 111 [5]. Таким образом, система финансирования и ответственности не соответствуют необходимым потребностям.

Сама технология университетского образования, применяемая теперь, в широких масштабах, содержит ряд изъянов. Остановимся на наиболее важных.

**Неумение учиться.* Многие наши беды из-за того, что студента не научили учиться. Существующая практика организации самостоятельной работы и ликвидации пробелов в знаниях страдает отсутствием своевременной помощи студенту и методического обеспечения этой работы. Без творческого подхода к учению, без умения самостоятельно овладевать знаниями, нельзя повысить

эффективность образования. Образовательная технология обязательно должна содержать творческую, созидательную и состязательную компоненты.

**Разрыв теории с практикой.* Студент может записать множество формул или повторить близко к тексту сказанное профессором на лекции, но не может применить известных ему формул для решения конкретной задачи, не встречавшейся в примерах лектора или на практических занятиях. Это прямая недоработка вузов – применению знаний, творчеству и ответственности необходимо учить.

**Жёсткая регламентация учебного процесса.* Необходимость получения зачёта или сдачи экзамена к установленному сроку вынуждает студента за короткий срок освоить предмет, превращая учение в самоцель, ради сдачи экзамена (что называется «сдал и забыл»). Опыт вузов и даже более близкий – опыт медицинских университетов, практиковавших слияние учебы и работы в настоящее время игнорируется.

**Неверие в силу своей страны и народа.* Дух преподавателей в перестроечные годы был сломлен. Научно-техническое отставание подорвало энтузиазм в вузах, на производстве, в молодежной среде.

В настоящее время во многих странах, в том числе в Беларуси, заметно снизился уровень подготовки выпускников средней школы и дипломированных специалистов [5, 6]. Так, по результатам государственного тестирования 2012-2014 годы в РБ средний балл составил 22,0-23,0 из возможных 100,0 баллов, при этом установленный уровень «старой двойки» составил 10,0-14,0 баллов. Число ответов, оцененных в 100 баллов, на всю Республику Беларусь по любому предмету не достигает десятка. Такая ситуация возникла из-за того, что:

1) уменьшено число часов, отводимое на изучение базового предмета естествознания – физики – на 30%. (В то время как в США усиливают физико-математическую компоненту образования [2, 5]);

2) белорусские школьные учебники по физике уступают (и по доходчивости, и по глубине изложения материала) учебникам А. В. Перелькина (60-е годы) и Г. Я. Мякишева и Б. Б. Буховцева (80-е годы);

3) за «перестроечные» годы произошло ослабление системы компенсирующего и дополняющего образования (школьные кружки,

районные, городские, республиканские дома научно-технического творчества, и др.);

4) компьютерные «игры», получившие широкое распространение среди подростков, далеки от целей воспитания, хотя при правильной постановке дела могли бы стать важным рычагом развития творчества и управления досугом;

5) СМИ практически выключены из образовательной и воспитательной сферы общества и нацелены на развлечение. Многие нравственные категории для нынешней молодёжи абсолютно не понятны и считаются ими устаревшими. Потребление стало смыслом жизни большинства людей. Нацеленность на развитие и созидание отсутствуют во многих случаях даже у аспирантов, чего раньше практически не встречалось.

Из-за политической конъюнктуры, необоснованно игнорируется беспрецедентный исторический опыт научно-технического прорыва Советского Союза, в котором руководящая элита состояла в основном из людей с естественнонаучным образованием. Яркий пример инженера-ученого А.А. Шокина, который за время своего пребывания в должности министра электронной промышленности СССР (25 лет) обеспечил увеличение объема выпускаемой продукции более чем в 100 (!) раз [7]. Не зря в одном из первых своих выступлений в качестве президента США Б. Обама заявил: «...прогресс и процветание будущих поколений будет зависеть от того, как мы сейчас обучаем следующее поколение, я объявляю о новом решении: о поддержке математического и естественнонаучного образования» [8].

Кроме того, важна инновационная среда, энтузиазм творчества, моральные стимулы. (А мы, подражая западной культуре отношений, все свели к деньгам). Высокие результаты, достигнутые в СССР в 30-е – 60-е годы, во многом обеспечены массовым движением новаторов и рационализаторов из среды простых инженеров, техников, рабочих, хотя материальный стимул почти не применялся.

Образование является важнейшим компонентом формирования человеческого капитала. Ежегодно международные эксперты по заказу Программы развития ООН готовят доклад о развитии человека, где публикуются индексы развития человеческого потенциала (ИРЧП) по странам мира. Этот доклад за 2008–2009 гг. показал, что Беларусь и Россия входят в первую десятку стран с высоким уровнем

человеческого развития именно за счет хорошего уровня образования [9].

Осмелимся высказать некоторые предложения, которые хотя бы частичного помогут решению названных выше проблем.

1. Сохранение и приумножение научного и образовательного потенциала требует принятия радикальных мер, направленных на существенное повышение привлекательности научной и инженерной карьеры, приобретение в студенческие годы навыков креативного мышления, интереса к научной и инженерной деятельности. Общественный статус ученого и инженера должен быть повышен. Кадры, как и прежде, решают всё! Надо вводить табель о рангах и за интеллект платить! Только средствами агитации и моральными стимулами дело не исправить, но и моральные стимулы надо разнообразить и развивать.

2. Должна быть создана педагогика учения (наряду с нынешней педагогикой обучения), которая будет адресована студентам, а не преподавателям и будет учить как приобретать знания, а не как передавать их другим.

3. Для соединения теории и практики необходимо: в вузах после 3–4-летней общеобразовательной подготовки с отрывом от производства (по принципу: факультет–курс–группа) должна следовать индивидуальная подготовка (продолжительностью от 2 до 5 лет) без отрыва от производства при обязательной работе по специальности. Индивидуальная подготовка сопровождается обзорными лекциями, консультациями, лабораторным практикумом.

4. Необходимо создать систему ликвидации пробелов знаний. Компьютерные технологии позволяют такую систему сделать персональной.

5. Для подготовки специалистов, особенно по новым специальностям, важно создание учебников и учебных пособий. Кооперация ученых в этом деле позволяет объединёнными усилиями получить продукт быстрее и качественнее, при этом разделив финансовые затраты.

6. Развитие личности молодого учёного или инженера – государственная задача. Развивающие программы необходимо включать во все формы образовательной системы. Наряду с профессиональной подготовкой должны следовать воспитание

профессиональной гордости и ответственности. К сожалению, часто эта работа заканчивается на стадии профессиональной ориентации.

7. Стремление к трудовому успеху через кропотливую работу не так легко привить взрослому, уже сложившемуся человеку. Формирование научных интересов и трудовых навыков почти всегда требует погружения в особую среду, отрыва от привычных связей. Именно подготовка специалистов за рубежом содержит три начала: профессиональная школа, погружение в творческую среду, отрыв от влияния «улицы». Поэтому обмен молодыми специалистами и аспирантами необходимо практиковать шире, несмотря на некоторые дополнительные финансовые расходы.

Литература

1. Мясникович М.В., Антонова Н.Б., Нехорошева Л.Н. Государственное управление инновационной деятельностью: курс лекций. Минск: Акад. упр. при Президенте Респ. Беларусь, 2007.– 250 с.
2. Обама Б. Наука нужна как никогда раньше. Выступление на ежегодном собрании американской Национальной академии наук 27 апреля 2009 года.
3. Информационные ресурсы Internet. (www.become.ru; www.begin.ru; www.trainings.ru)
4. Шкурко В., Жаафар К., Арсёнов В. Кадры для продвижения инновационных проектов // «Наука и инновации». 2010. № 10. С. 68–72; № 11, 2010. С. 67–69
5. Жаафар К.Э., Шпилевский Э.М. Образование для инновационной экономики. J. Intern. scientific public. 2010. Vol. 8, part 2. Pp. 129–143.
6. Алфёров Ж.И., Садовничий В.А. Образование для России XXI века. // Образование, которое мы можем потерять. – М.: МГУ, 2003. С. 83–90.
7. Шокин А.А. Министр невероятной промышленности СССР. Страницы биографии. М.: Техносфера, 2007. – 456 с.
8. Пока еще не слишком поздно. (Доклад национальной комиссии США по преподаванию математики и естественных наук в 21 веке).

//Образование, которое мы можем потерять. – М.: МГУ, Институт компьютерных исследований, 2003. С. 205–286.

9. Богдан Н. И. Кадры науки в формировании Национальной инновационной системы Беларуси // Материалы международной научно-практической конференции «Инновации и подготовка научных кадров высшей квалификации в Республике Беларусь и за рубежом» / Под ред. И.В. Войтова. – Мн., 2008.

MODERN PROBLEMS FORMATION OF INNOVATION ENVIRONMENT

K.E. Zhaafar¹, E.M. Shpilevsky²

¹Institute of Research Training National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus

²Institute of Heat and Mass Transfer Institute A.V. Luikov
of the NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

Formulated the major problems resulting from the development of the economies of countries in recent decades. Been some proposals that at the legislative level, at school, in universities, in research and production teams to help, according to the authors, to solve the problem of building an innovative environment.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА (ПП)
И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ (ZrO_2)**

М. А. Рамазанов, Ф. В. Гаджиева
Бакинский Государственный Университет
AZ1148, ул. З. Халилова, 23
nanomaterials@bsu.az, mamed_r50@mail.ru

Для полимерных нанокompозитных материалов, состоящих из двух и более фаз, требуется разработка физических и химических основ для создания новых активных элементов путём модифицирования их структуры и свойств. Отдельные компоненты таких композиций имеют положительные свойства и могут обладать фотолюминесцентными свойствами в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками [1 – 3].

В данной работе были изучены люминесцентные свойства нанокompозиций на основе изотактического полипропилена и наночастиц диоксида циркония. Синтез нанокompозиций на основе ПП+ ZrO_2 подробно описан в работе [4]. Исследованы фотолюминесцентные спектры нанокompозиции ПП+ ZrO_2 , полученной при различных концентрациях ZrO_2 . Показано, что наблюдаются максимумы люминесценции при длине волны 330, 380, 400, 420 и 538 нм. С ростом концентрации диоксида циркония интенсивности наблюдаемых максимумов при длинах волн 330, 420, 530 и 538 нм увеличивается. Интенсивность люминесценции в зависимости от концентрации меняется с экстремумом, т.е. максимальное значение люминесценции наблюдается при концентрации 3 % объёмного содержания ZrO_2 в полимерной матрице. Показано, что изменение цвета нанокompозиции и амплитуды максимума УФ-спектров связаны с изменением размера наночастицы ZrO_2 в полипропилене. Установлено, что среднеквадратичная шероховатость поверхности нанокompозиций ПП+1% ZrO_2 в зависимости от β меняется, т. е. для

образцов, полученных при $\beta_1 = 20$ г/мин шероховатость составляет 40–60 нм и $\beta_2 = 2$ г/мин 150–220 нм соответственно.

Таким образом, матрица полипропилена выполняет роль химически стабильного консерванта наночастиц, сохраняющего их спектральные особенности. Кроме того, между матрицей полипропилена и наночастицами диоксида циркония существуют достаточно сильные межфазные взаимодействия, которые меняют люминесцентные свойства нанокomпозиций [5, 6].

Литература

1. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C60. *Высокомолекулярные соединения* // Сер. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1572–1584.
2. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I. // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 98. Pp. 7665–7673.
3. Maharramov A., Ramazanov M., Saboktakin M. *Advanced Nanocomposites Types, Properties and Applications* Nova Publisher, Nyu York. 2013. – 334 p.
4. Maharramov A., Ramazanov M., Hajiyeva F.V., Guliyeva V.M. Investigation of structure and electrophysical properties of nanocomposite materials on the basis of zirconium dioxide in isotactic polypropylene matrix // *J. of Ovonic Research*. 2013. Vol. 9, No. 5. Pp. 133–141.
5. Maharramov A., Ramazanov M., Hajiyeva F.V. Structure and dielectric properties of Nanocomposites on the basis of high-density polyethylene and lead sulfide // *J. Chalcogenide Letters*. 2014. Vol. 11, No. 4. Pp. 175–180.
6. Maharramov A., Ramazanov M., Alizade R.A., Asilbeyli P.B. Structure and dielectric properties of nanocomposites on the bas of polyethylene with Fe₃O₄ nanopaticles Digest // *J. of Nanomaterials and Biostructures*. 2013. Vol. 8, No. 4. p. 1447–1454.

СОДЕРЖАНИЕ

Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И., Жуков Б.Г., Седов А.И., Поняев С.А., Дубовский А.Л. Роль фуллерен-содержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий.....	3
Поклонский Н.А., Раткевич С.В., Вырко С.А., Кисляков Е.Ф. Энергетика реакций между молекулами C ₁₀ в конформациях «звезда» и «кольцо».....	13
Урбанович В.С., Кривулец А.И., Судник Л.В., Нисс В.С., Григорьев С.В., Ойченко В.М., Тимофеева И.И. Влияние высоких давлений и температур на свойства нанокompозитов Si ₃ N ₄ -C(чернь).....	21
Лясников В.Н., Сперанский С.К., Муктаров О.Д. Получение плазмонапыленных гидроксипатитовых покрытий с заданными структурно-морфологическими свойствами на основе современных информационных технологий.....	26
Vasiliev Leonard L., Grakovich Leonid P., Rabetsky Mikhail I., Vasiliev Leonid L. Heat pipes and nanotechnologies (nano-coating, nano liquids and nano composites as the HP envelope).....	36
Куис Д.В., Волочко А.Т., Шегидевич А.А., Свидинович Н.А., Омелюсик А.В., Лежнев С.Н. Структура и свойства композитов, полученных при обработке алюминиевого расплава лигатурами, содержащими углеродные частицы.....	59
Куц С.Д., Куюнко Н.С., Дремова Н.Н., Коршунова Л.А. Закрепленная на восстановленном оксиде графита платина и ее каталитические свойства в жидкофазном гидрировании.....	65
Казаченко В.П., Рязанов И.В. Механические и триботехнические свойства резины, допированной фуллеренами C ₆₀	71
Соловей Д.В., Филатов С.А., Батырев Е.В., Кучинский Г.С., Долгих М.Н. Объемный рост и морфология отожженного нанопористого анодного оксида олова.....	77

Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Танаева С.А. Исследование влияния малых добавок наноразмерных наполнителей на теплофизические свойства полимерных композитов.....	84
Дубкова В.И., Корженевский А.П., Овсенко Л.В., Комаревич В.Г., Логвинович П.И. Свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного наноалмазами.....	91
Соломатин А.С., Яковлев Р.Ю., Федотчева Н.И., Леонидов Н.Б. Влияние детонационного наноалмаза на скорость окислительного фосфорилирования изолированных митохондрий.....	99
Рухов А.В., Аладинский А.А., Туголуков Е.Н., Дьячкова Т.П. Кинетические особенности синтеза углеродных нановолокон методом газофазного химического осаждения.....	104
Туйчиев Ш., Гицбург Б.М., Рашидов Д., Табаров С., Акназарова Ш., Туйчиев Л., Дустов А., Содиков Ф. Влияние УФ-облучения на структуру и свойства фуллеренсодержащих полимеров.....	110
Туйчиев Ш., Гицбург Б.М., Рашидов Д., Акназарова Ш., Табаров С., Туйчиев Л., Дустов А., Содиков Ф. Влияние фуллерена C ₆₀ и гамма-облучения на структуру и свойства полимеров.....	116
Горох Г.Г., Демьянов С.Е., Каланда Н.А., Ярмолич М.В., Лозовенко А.А., Сочнева Е.А. Пленки ферромолибдата стронция в матрицах анодного оксида алюминия: получение и свойства.....	122
Пушкарчук А.Л., Солдатов А.Г., Килин С.Я., Низовцев А.П., Кутень С.А., Поткин В.И., Шпилевский Э.М., Пушкарчук В.А. Моделирование методом DFT электронных и спиновых свойств комплексов C ₆₀ (OH) ₂₄ (Fe(CpCOOH) ₂) ₂ и C ₆₀ (OH) ₂₄ (Ni(CpCOOH) ₂) ₂	132
Реутская О.Г., Захлебаева А.И., Горох Г.Г., Таратын И.А., Хатько В.В. Газовая микросистема на подложке из пористого анодного оксида алюминия.....	138
Валуева А.В., Яковлев Р.Ю., Родина Е.В., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., Леонидов Н.Б. Иммобилизация фермента пиррофосфатазы на наноалмазе детонационного синтеза.....	146
Soldatov A.G., Pushkina N.V., Shpilevsky E.M., Pushkarchuk A.L., Dikusar E.A., Kuten S.A. The influence of the seed	

incrustation by $C_{60}(OH)_{24}$ and $C_{60}(FeCp_2)_2$ on the seed viability and growth processes at early stages of ontogenesis.....	152
Поздняков А.О., Богданов А.А., Пушкарчук А.Л. Экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействия компонентов композита полиметилметакрилат-фуллерен C_{60} при УФ облучении.....	158
Пушкарчук А.Л., Низовцев А.П., Килин С.Я., Кутень С.А., Пушкарчук В.А. Сверхтонкое взаимодействие NV центра в алмазе с атомом ^{13}C , расположенным на оси центра: моделирование методом DFT.....	164
Мельникова И.П., Весслухина С.В., Лясникова А.В. Формирование наноструктурированных керамических покрытий методами импрегнирования.....	170
Таран В.М., Лясникова А.В., Маркелова О.А., Дударева О.А. Моделирование движения жидкого вещества в процессе импрегнации пористого наноструктурированного покрытия.....	177
✓ Венгер Е.Ф., Колядина Е.Ю., Матвеева Л.А., Матиюк И.Н., Нелюба П.Л., Шпилевский Э.М. Повышение термической и радиационной стойкости твердотельных гетеросистем с фуллеренами C_{60}	183
Комаров А.И., Комарова В.И., Крауклис В.А., Борисевич К.О. О структурообразовании МДО-покрытий в модифицированных углеродными нанотрубками электролитах.....	190
Адашкевич С.В., Киранов В.С., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф., Федорук Г.Г., Фролков Г.Д., Нур Хуссейн Али, Шилагарди Г. Зависимость g-фактора углеродных наноструктур каменных углей от степени метаморфизма.....	197
Корниенко Н.Е., Науменко А.П. Сильные колебательно-электронные взаимодействия в наноструктурах.....	204
Белоусова Е.С., Лыньков Л.М. Влияние высокотемпературного отжига на разрушение фуллеренов в шунгите.....	210
✓ Замковец А.Д., Понявина А.Н., Целеш Е.Е., Шпилевский Э.М. Диэлектрические свойства плазмонных металлофуллереновых нанокомпозитов.....	216
Наркевич И.И., Фарафонтова Е.В. Исследование характеристик наночастиц с помощью двухуровневого молекулярно-статистического описания неоднородных конденсированных систем.....	223

Соловей Д.В., Филатов С.А., Батырев Е.В., Кучинский Г.С., Филатова О.С., Гункевич А.А., Долгих М.Н. Теплофизические характеристики углеродных наноструктурированных материалов, полученных методом темплатного синтеза.....	229
Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Кучинский Г.С., Долгих М.Н. Оптимизация процессов синтеза фуллеренов в углеродно-гелиевой плазме импульсного разряда.....	240
Базалий Г.А., Ильницкая Г.Д., Олсейник Н.А. Изучение электрофизических характеристик нанопорошков углеродных материалов.....	250
Рудь А.Д., Кирьян И.М., Лахник А.М. Динамика топологических характеристик локального атомного окружения в структуре механоактивированного графита.....	256
Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Науменко А.П., Момот А.И., Павленко Е.Л. Резонансные закономерности расщепления колебаний и роста интенсивностей в колебательных спектрах фуллеренов.....	262
Комаров А.И., Комарова В.И., Шилюк Д.Л. Влияние различных форм нанougлерода на структурно-фазовое состояние порошковых нанонаполнителей и композитов на основе эвтектического силумина АК12М2MgH.....	268
Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Зеленковский В.М., Килин С.Я., Кутень С.А., Солдатов А.Г., Хмелевский А.Н., Бабичев Л.Ф. Компьютерное проектирование методом DFT эндоэдрических PO ²¹⁰ -содержащих фуллеренов C ₆₀ -C ₈₀ в качестве радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний.....	275
Богомазова Н.В., Жилинский В.В., Черник А.А., Смирнов А.В., Безбородов В.С., Жарский И.М. Электрохимическое формирование сегментных алюминиевых наноструктур для жидкокристаллических устройств.....	281
Латушкина С.Д., Куис Д.В., Романов И.М., Жижченко А.Г., Посылкина О.И., Пискунова О.Ю. Наноструктурные композитные покрытия (Ti, N)Cu, осажденные из сепарированной вакуумно-дуговой плазмы.....	289
Филатов С.А., Кучинский Г.С., Ахремкова Г.С., Филатова О.С., Долгих М.Н., Батырев Е.В. Закономерности формирования мезопористых сорбентов при карбонизации ксерогелей...	295

Наумчик В.Н. Дифракционный «портрет» кристалла кремния...	304
Плиговка А.Н., Горох Г.Г. Особенности ионотеноса при анодировании ниобия через поры анодного оксида алюминия...	310
Змитрович Т.В., Захлабаева А.И., Горох Г.Г., Таратын И.А., Хатько В.В. Биосенсор на основе платформы со встречно-штыревыми электродами.....	320
Bugaichuk S.M., Karpets M.V., Troschenkov Yu.M., Danilov S.E. Comparative assessment of low-temperature electron irradiation impact on texturing in FCC coarse-grained and nanocrystalline Fe-Ni-base materials.....	328
Жорник В.И., Ивахник А.В., Ивахник В.П. Пластичные смазочные материалы на основе нанокальцита.....	338
Жаафар К.Э., Шпилевский Э.М. Современные проблемы формирования инновационной среды.....	344
Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Люминесцентные свойства нанокмполитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и наночастиц диоксида циркония (ZrO_2).....	352

Научное издание

**НАНОСТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

Подписано в печать 28.10.2014.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 20,87. Уч.-изд. л. 19,35.
Тираж 110 экз. Заказ 39.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/275 от 04.04.2014.
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск

