

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА
им. А.В. ЛЫКОВА

**ФУЛЛЕРЕНЫ
И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ**

Сборник научных трудов



Минск 2005

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА
им. А.В. ЛЫКОВА

**ФУЛЛЕРЕНЫ
И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ**

Сборник научных трудов

Минск 2005

Приведены наиболее значимые результаты исследований по синтезу материалов, содержащих углеродные наночастицы, и изучению их свойств, представленные на II и III Международных симпозиумах «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (г. Минск, 5-8 июня 2002 г., 22-25 июня 2004 г.). Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси	П. А. Витязь
академик НАН Беларуси	С. А. Жданок
доктор физ.-мат. наук	В. И. Прокошин
доктор техн. наук	А. А. Хмыль
канд. физ.-мат. наук	В. Ф. Стельмах
канд. физ.-мат. наук	Э. М. Шпилевский

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук	Н. А. Поклонский
доктор техн. наук	С.А. Чижик

ISBN 985-6456-45-2

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2005

УДК 531.4:537.6:621.3

**ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

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

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

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

Проанализированы возможные пути синтеза углеродных наночастиц. Приведены оригинальные экспериментальные результаты по получению новых материалов, содержащих углеродные наночастицы. Сформулированы основные достижения в химической физике углеродных наночастиц.

Введение

Фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальными углеродными наночастицами (УНЧ). Молекулы фуллеренов C_{60} вследствие высокой симметрии и замкнутости всех сигма-связей имеют высокую устойчивость (в инертной среде сохраняют стабильность до 1700 К), способны присоединять до шести свободных электронов. Кроме образования хи-

мических соединений при внешнем взаимодействии возможно внедрение в полость молекулы различных атомов (создание эндоздральных комплексов) [1, 2].

Широкий диапазон свойств УНТ обусловлен многообразием их типов, характеризующихся хиральностью (углом «свёртывания»), а также диаметром и количеством стенок. В зависимости от геометрии электрические свойства УНТ могут меняться от диэлектрических до металлических без введения дополнительной примеси. Механическая прочность УНТ превышает прочность стали в десятки раз. Фуллерены и УНТ являются новыми компонентами для создания новых веществ и материалов.

1. Синтез углеродных наночастиц

Большое число разнообразных соединений углерода связано со способностью атомов углерода изменять состояния своих внешних электронов. Атом углерода имеет следующую электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^2$. Его четыре внешних электрона неодинаковы и соответствуют различным орбиталям; два электрона не спарены. В связанном (валентном) состоянии один из электронов $2s$ переходит на p -орбиталь (требуется около 96 ккал/моль), при этом состояние атома может быть выражено как $1s^2 2s^1 2p^3$ [3]. В результате получим атом с тремя $2p$ - и одним $2s$ -электронами. Возможны несколько типов гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 . При гибридизации типа sp смешиваются атомные орбитали s и p .

Тип гибридизации внешних электронов определяет структурную форму аллотропного соединения углерода. Для получения той или другой аллотропной фазы углерода важно создать соответствующие состояния валентных электронов.

В табл. 1 приведены характеристики аллотропных форм углерода и соответствующие им состояния внешних электронов.

Графит – лишь одно из химических соединений углерода. Образование фуллеренов и УНТ из углеродсодержащих веществ возможно в иных условиях, чем при получении их из графита. Однако условия образования фуллеренов, углеродных нанотрубок, других аллотропных форм углерода часто пытаются определить по фазовой диаграмме графита, хотя это неверно.

Для получения одной из аллотропных форм углерода необходимо привести в соответствующие состояния валентные электроны.

Аллотропные формы – способ существования химического элемента, отличающийся строением и свойствами.

Полиморфные фазы – тип химического соединения с разными кристаллическими структурами, переход от одной кристаллической решетки к другой кристаллической решетке одного и того же химического соединения.

Переход графита в другие фазы – химический процесс, происходящий с изменением валентного состояния углерода. Алмаз, графит и фуллериты – не только разные вещества, но и разные химические соединения. Алмаз и лонсдейлит являются одним химическим соединением углерода в виде двух разных веществ (полиморфов). Их превращение друг в друга – фазовый переход одной кристаллической решетки в другую без изменения валентного состояния углерода и природы С-С связей. Это чисто физический процесс.

Получение химических соединений в виде алмаза, фуллеренов, фуллеритов, углеродных нанотрубок не обязательно из графита. Исходным сырьем могут быть различные углеродсодержащие вещества.

Хотя образование фуллеренов, углеродных нанотрубок – химический процесс, для его осуществления необходимы определенные условия: температура, уровень возбуждения электронов. Создание условий, при которых атомы углерода могут вступать в определенный тип реакции (образование фуллеренов, углеродных нанотрубок, алмаза), обеспечиваются физическими воздействиями (температура, газовая среда, давление, излучения, магнитное и электромагнитное поля и т.д.).

Воздействуя физическими методами на углеродсодержащее сырьё, можно изменять относительное содержание углерода в разных валентных состояниях, а следовательно, направлять ход химической реакции при получении углеродных веществ.

Теорию химического синтеза алмаза, предложенную в работе [4], по нашему мнению, возможно распространить и на другие полиуглеродные вещества, в том числе на фуллерены и углеродные нанотрубки.

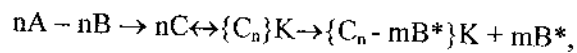
Таблица 1

Характеристики аллотропных форм углерода

Аллотропная форма	Алмаз	Фуллериты	УНТ	Графит	Карбин*
Состояние валентных электронов (sp-гибридизация)	3	$3 > n > 2$	$3 > n > 2$	2	1
Молекулярная структура	Пространственная сетка	Молекулярный кристалл	Коаксиальные трубки	Слои плоских сеток	Линейные цепочки
Полиморфные фазы (тип кристаллической решётки)	ГЦК, гексагональная (лонсдейлит)	ГЦК, ГПУ, ромбоэдрическая, тетрагональная	Гексагональная	Гексагональная слоистая, ромбоэдрическая	α -карбин ($-C\equiv C-C\equiv$), β -карбин ($=C=C=C=$), гексагональная
Плотность, г/см ³	3,51	1,69	2,1	2,2	3,26
Температура сублимации, К	1670	670	–	3770	–
Удельное сопротивление, Ом·см	$7 \cdot 10^{18}$	1014	$10^{-3} - 10^{15}$	0,12	$10^6 - 10^8$
Теплопроводность, Дж/(см·с·К)	1,38	–	–	$4,9 \cdot 10^{-2}$	–
Температура воспламенения в кислороде, К	1073	1100	–	923	–
Коэффициент объёмного теплового расширения, К ⁻¹	$4 \cdot 10^{-6}$	–	–	$25,2 \cdot 10^{-6}$	–

*Карбин - полупроводник с n-типом проводимости ($\Delta E = 0,64$ эВ, теплоёмкость $C_p = 2,897$ кДж/(моль·К) при $T = 80$ К; $C_p = 11,523$ кДж/(моль·К) при $T = 298$ К), имеет цепочечное строение молекул. В природе – чаолит (белые прожилки, вкрапленные в графит). Модификации: α -карбин ($\equiv C-C\equiv C-C\equiv$), β -карбин ($=C=C=C=$).

В общем случае образование полиуглеродных веществ представим схемой



где А – исходные углеродсодержащие материалы; С – мономер поликонденсации; К – катализатор; В и В* – отщепляемые молекулы (Н₂, Н₂О, СО, СО₂, и др.); n и m – стехиометрические коэффициенты.

Диаграмма состояния углерода отражает переходы в различные полиморфные фазы при некоторых физических воздействиях (давлении и температуре) в равновесном состоянии. Наложение прочих воздействий даст другую диаграмму в координатах новых воздействий. Однако важно не само физическое воздействие, а его результат: изменение конфигурации валентных электронов. Именно состояние валентных электронов определяет путь химической реакции.

В настоящее время фуллерены и углеродные нанотрубки получают в результате каталитических химических реакций путём высокотемпературной деструкции графита, а также из метана, бутана, циклогексана и других углеводородов. Методам синтеза углеродных наночастиц посвящен ряд обзоров [5-8].

2. Материалы на основе металлов и фуллеренов

Наиболее простым способом получения материалов на основе металлов и фуллеренов является испарение и совместная их конденсация в вакууме. Этот способ гарантирует высокую чистоту материалов, управление структурой и концентрацией конденсатов, легко осуществим на стандартном вакуумном оборудовании, не требует больших количеств исходных материалов. Материалы на основе металлов и фуллеренов с различной концентрацией компонентов изготавливают, изменяя плотности атомно-молекулярных потоков компонентов, что, в свою очередь, достигалось регулированием температуры испарителей и расположения их относительно подложки. Необходи-

мая концентрация фуллеренов в конденсате $\frac{n_{C_{60}}}{n_{C_{60}} + n_{Me}}$ обеспе-

чивалась поддержанием определённого соотношения скоростей поступления фуллерена и атомов металла:

$$\frac{n_{C_{60}}}{n_{C_{60}} + n_{Me}} = \left[1 + \frac{v_{Me}(T)}{v_{C_{60}}(T)} \right]^{-1}. \quad (1)$$

Скорости поступления на подложку молекул фуллерена $v_{C_{60}}(T)$ и атомов металлов $v_{Me}(T)$ выбирались на базе экспериментально построенных номограмм для температурной зависимости скорости испарения.

На рис. 1 представлены зависимости удельного сопротивления плёнок Cu-C₆₀ от концентрации меди. Выявляется локальный минимум, соответствующий $n_{Cu} : n_{C_{60}} = 12$, что, вероятно, связано с образованием фазы Cu₁₂C₆₀.

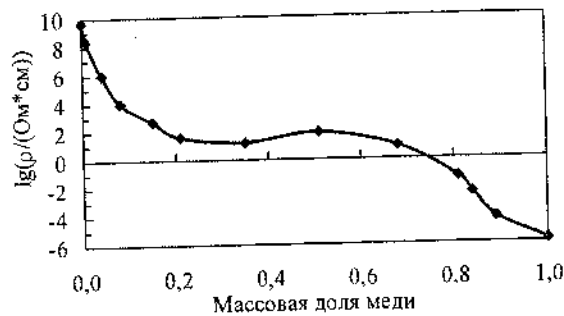


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления плёнок Cu – C₆₀ от массовой доли меди

Электрические свойства плёнок с высокой концентрацией фуллеренов нестабильны. Электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления одной и той же плёнки могут меняться с температурой. Зависимости электросопротивления плёнок Cu – C₆₀ ($n_{Cu} : n_{C_{60}} = 6$; $n_{Cu} : n_{C_{60}} = 24$) от температуры приведены на рис. 2.

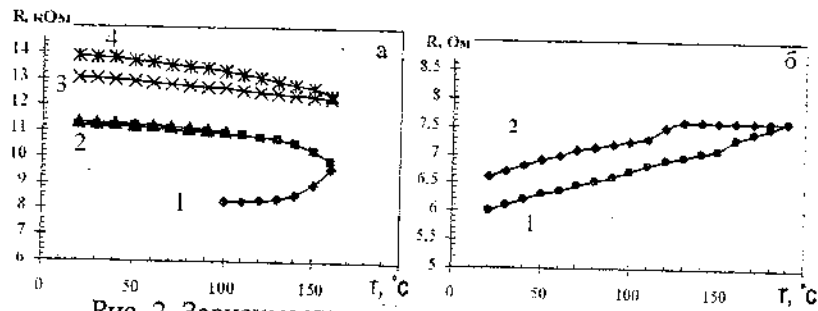


Рис. 2. Зависимость электросопротивления плёнок $Cu - C_{60}$ от температуры: а) $n_{Cu} : n_{C_{60}} = 6$; б) $n_{Cu} : n_{C_{60}} = 24$. 1, 3 – нагревание; 2, 4 – охлаждение

3. Материалы на основе металлов и углеродных нанотрубок

Получение композита алюминия с углеродными нанотрубками (УНТ) осуществлялось вакуумной плавкой заготовок исходных материалов в керамическом тигле с косвенным подогревом. Подготовка заготовок выполнялась пульверизацией суспензии УНТ на алюминиевую фольгу. Концентрация УНТ определялась методом взвешивания заготовки до и после нанесения УНТ и сушки.

Полученный в результате вакуумной плавки композиционный материал имеет мелкодисперсную структуру (рис. 3). Для сравнения на этом же рисунке представлена структура поверхности чистого алюминия.

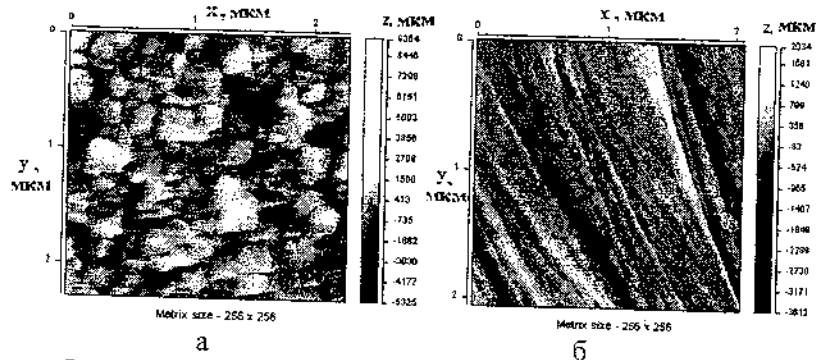


Рис.3. Вид поверхностей композиционного материала и чистого алюминия: а – $Al + 1,9\% \text{ УНТ}$; б – алюминий

Основные дифракционные максимумы алюминия и максимумы отражений, соответствующих УНТ, ясно прослеживаются на рентгенограмме (рис.4).

Исследования показали, что микротвердость композиционных материалов выше, чем чистого алюминия, причём максимальное увеличение микротвердости (более чем в 1,5 раза) достигалось для образцов с долевым составом УНТ примерно 1%.

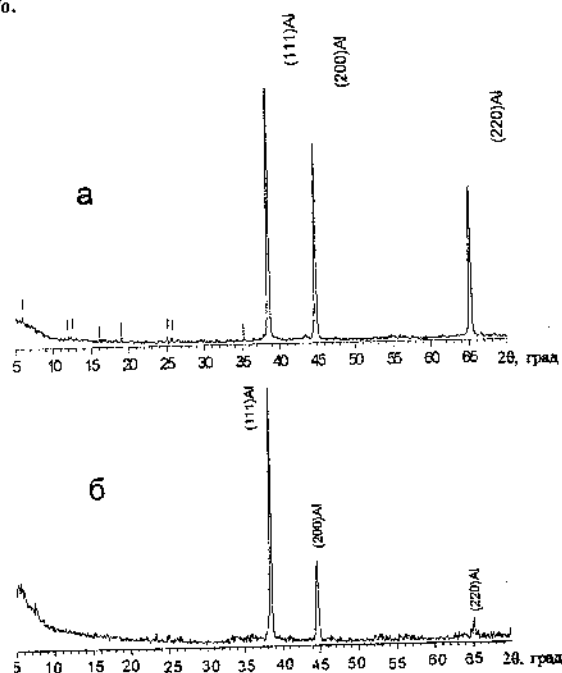


Рис. 4. Рентгенограмма композиционного (а) материала (Al + 1,9%УНТ) и чистого алюминия (б)

4. Материалы на основе полиэтилена высокого давления и углеродных наночастиц

Размещенные в матрице полимерного материала углеродные наночастицы могут влиять на атомно-электронные процессы всего ансамбля молекулярных цепочек полимера. Нами исследовалась возможность модификации полимеров УНЧ и

влияние последних на механические и трибологические свойства полиэтилена высокого давления.

Исходным материалом для наполнителя служили фуллеритовый порошок и УНТ, изготовленные на установке ДУФ [1,9]. Для формирования матрицы использовался промышленно выпускаемый полиэтилен высокого давления в виде гранул и пленки толщиной 60 мкм.

Как показывают результаты исследований, допирование ПЭВД фуллеренами и фуллереноподобными частицами (нанотрубками, луковичными образованиями, ультрадисперсными агрегатами углерода, терморасширенным графитом) приводит к изменению физико-механических, трибологических и оптических свойств материала. Свойства композитов зависят от долевого содержания углеродных наночастиц и технологических условий приготовления (концентрации раствора, длительности пропитки, температуры сушки).

Пропиткой полиэтилена высокого давления в толуольном растворе фуллеренов и последующей сушкой достигается ввод фуллеренов в матрицу ПЭВД, что подтверждает оптическая и ЭПР-спектроскопия. Введение фуллеренов в ПЭВД способствует появлению неспаренных электронов. Это свидетельствует о взаимодействии фуллеренов с полимерной матрицей.

Введение УНЧ в полимер по-разному влияет на коэффициент трения. В зависимости от массовой доли наполнителя он повышается (понижается) либо остается на уровне исходного материала. Для композитов, наполненных фуллереном C_{60} , наблюдается эффект некоторого снижения коэффициента трения.

Широкая резонансная линия при синфазной ЭПР-съёмке ($\Delta H > 1000$ Гс) указывает на многообразие электронных состояний в модифицированном полиэтилене высокого давления, следовательно, кластеры фуллеренов имеют различное число молекул.

Оптическая прозрачность композитов уменьшается в зависимости от времени пропитки полимера. Последующая термическая обработка образцов снижает светопропускание в среднем на 20-25 %.

Полученные результаты указывают, во-первых, на необходимость расширения типов полимерных матриц (совмести-

мых и не совместимых с фуллеренами), что позволит установить закономерности взаимодействия этих частиц с полимерными цепочкам.

Заключение

За короткое время, прошедшее с момента открытия фуллеренов и нанотрубок, получены важные результаты:

1. Разработаны различные способы получения фуллеренсодержащей сажи с массовой долей C_{60} до 20 % (электродуговой, лазерный, электролизный, пиролизический, в неравновесном разряде, неполного сжигания углеводородов).

2. Предложены технологии получения фуллеренов, позволяющие выйти на промышленное производство.

3. Разработаны способы получения фуллеренсодержащих материалов с металлами и полимерами.

4. Получены несколько типов фуллеритов C_{60} и C_{70} , отличающихся кристаллическим строением, соединения фуллеренов с другими атомами и молекулами, образующие эндофуллереновые и экзофуллереновые молекулы. Синтезированы гидриды фуллеридов $H_{36}C_{60}$, $H_{48}C_{60}$. Предсказана возможность образования $H_{60}C_{60}$.

5. Установлена способность фуллерита полимеризоваться при повышенных температурах и давлениях, а также при воздействии излучений.

6. Обнаружены сверхпроводящие свойства фуллеритов и фуллеридов; установлено, что температура сверхпроводящего перехода фуллеридов щелочных металлов линейно зависит от постоянной решётки. Для фуллерида меди температура сверхпроводящего перехода равна 120 К.

7. Обнаружен ферромагнетизм ромбоэдрической фазы фуллерита C_{60} .

8. Установлены нелинейные оптические эффекты в фуллеренсодержащих материалах (генерация третьей гармоники, ограничение интенсивности выходящего излучения).

9. Установлен магнитооптический эффект, заключающийся в понижении микротвёрдости (повышении пластичности) при воздействии магнитного поля, показано, что механические свойства фуллерита нелинейно зависят от температуры.

10. Получены экзо- и эндофуллериды: K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Cs_3C_{60} , Cu_6C_{60} , $Li@C_{60}$, $La@C_{60}$, $Na@C_{60}$, $K@C_{60}$, $N@C_{60}$ и др.

11. Разработаны новые композиционные материалы, содержащие углеродные наночастицы.

12. Разработаны уникальные покрытия (упрочняющие, антикоррозионные, антифрикционные, светозащитные) и оптоэлектронные устройства (сенсоры, сорбенты, эмиттеры, фотоприемники, фоторезисторы, волноводы, нагревательные элементы) на основе материалов, содержащих углеродные наночастицы.

Минск стал одним из признанных научных центров, в котором разрабатываются технологии получения фуллеренов, УНТ и материалов на их основе, проводятся исследования структуры, физических и физико-химических свойств материалов, содержащих фуллерены, УНТ, фуллереноподобные наночастицы.

Литература

1. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 6. С. 106–112.
2. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структура углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 997–1009.
3. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справочник. Киев: Наукова думка, 1994. 216 с.
4. Руденко А. П., Кулакова И. И., Скворцова В. Л. // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 2. С. 99–117.
5. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: АДЕФ, 2001. 148 с.
6. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 41–59.
7. Van Order A., Saykally R. J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure and energetics // Chem. Rev. 1998. Vol. 98, № 6. P. 2313–2357.
8. Витязь П. А., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы: Сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2001. С. 5–26.

9. Дрозд А. С., Матюшков В. Е., Стельмах В. Ф., Шпилевский Э. М. Дуговая установка для производства фуллеренсодержащего продукта // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы. Минск: УП «Технопринт». 2001. С. 143–149.

**SUBSENCES AND MATERIALS
BASED OF CARBON NANOPARTICLES**

P. A. Vityaz¹, S. A. Zhdanok², E. M. Shpilevsky²

¹Institute of mechanics and reliability of machines of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, vityaz@presidium.bas.net.by

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

Possible ways of synthesis carbon nanoparticles are analysed. Original experimental results on reception of the new materials containing carbon nanoparticles are given. The basic achievements in chemical physics carbon nanoparticles formulated.

**СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУЛЛЕРЕНАМИ
ОКСИДОКЕРАМИКИ**

**П. А. Витязь¹, Э. М. Шпилевский², В. И. Комарова¹,
А. И. Комаров¹, В. И. Жорник¹**

¹Институт механики и надежности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

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

Модифицирование поверхности оксидно-керамического покрытия фуллеренами увеличивает несущую способность более чем в четыре раза и многократно уменьшает износ покрытий. Улучшение триботехнических свойств покрытия, включающего C_{60} , обусловлено формированием на его поверхности тонкой плёнки с дисперсной структурой, которая предотвращает перенос материала контртела на испытываемую поверхность.

Введение

В настоящее время материаловедение выходит на новый виток своего развития. Материалы, содержащие наноразмерные частицы, придающие им уникальные эксплуатационные свойства, успешно применяются. Благодаря уникальности строения, высокой устойчивости при повышенных температурах, малому размеру молекул фуллерена C_{60} обеспечивается перспективность использования последних в качестве модификаторов уже известных материалов. Одним из направлений создания композиционных материалов и покрытий, способных выдерживать повышенные нагрузочно-скоростные режимы в условиях сухого и граничного трения, является их модифицирование фуллеренами.

1. Методики модифицирования и исследования оксидокерамики

Оксидно-керамические покрытия, полученные микродуговым оксидированием (МДО) [1], вследствие уникальности их физико-механических свойств перспективны в триботехническом отношении. Триботехнические свойства оксидокерамики можно значительно улучшить модифицированием углеродными наноматериалами, и в первую очередь фуллеренами [2].

В настоящей работе приведены результаты исследования триботехнических характеристик оксидно-керамического покрытия, сформированного на алюминиевом сплаве АК5М2 методом микродугового оксидирования [3], а затем модифицированного фуллереном C_{60} . Модифицирование оксидно-керамических покрытий осуществлялось созданием на поверхности плёнки из насыщенного раствора фуллеренов C_{60} в толуоле.

Представлены результаты исследования микроструктуры поверхностей покрытий, полученных на сплавах алюминия типа АК5М2, Д16 в анодно-катодном режиме МДО. Триботехнические характеристики оксидокерамики, ее фазовый состав и структура изучались по методике, изложенной в [2]. Включение в покрытие фуллеренов C_{60} осуществлялось после его формирования на образцах.

Триботехнические свойства (коэффициент трения, интенсивность изнашивания, несущая способность) исследовались в режиме сухого и граничного трения по схеме возвратно-поступательного движения контртела из стали 50ХГФА (55HRC) относительно неподвижного образца со скоростью 0,1 м/с при последовательно увеличивающемся давлении. Значения нагрузочного давления изменялись от 2,0 до 34 МПа с шагом 2,0 МПа. Продолжительность испытаний при каждой нагрузке составляла 3 ч.

2. Результаты исследования и их обсуждение

Получены оксидно-керамические покрытия (толщина 120-150 мкм, микротвердость 15000-17000 МПа, пористость 15-20%). Фазовый состав поверхности трения модифицированной керамики представлен оксидами α -, γ - Al_2O_3 и фуллеритовой фа-

зой C_{60} с гексагональной решеткой ($a = 10,0397 \text{ \AA}$, $c = 16,435 \text{ \AA}$). Согласно данным атомно-силовой микроскопии, фуллеритовая фаза в покрытии скапливается в порах, на их склонах и вдоль границ зерен.

Испытания в условиях трения без смазки показали, что интенсивность изнашивания керамики I_h составляет $7,4 \cdot 10^{-10}$, коэффициент трения в паре со сталью $f = 0,60-0,65$ (рис.1, кривая 1). Модифицирование покрытия фуллеренами сопровождается снижением коэффициента трения до $0,40-0,45$ (на 30-40 %; см. рис.1, кривая 2) и увеличением износостойкости в три раза ($I_h = 2,5 \cdot 10^{-10}$).

Модифицирование поверхности оксидно-керамических покрытий фуллеренами на начальной стадии эксперимента приводит к росту коэффициента трения до $0,8$ (кривая 2), а на стадии установившегося трения ($50-400 \text{ м}$) – к последующему его снижению.

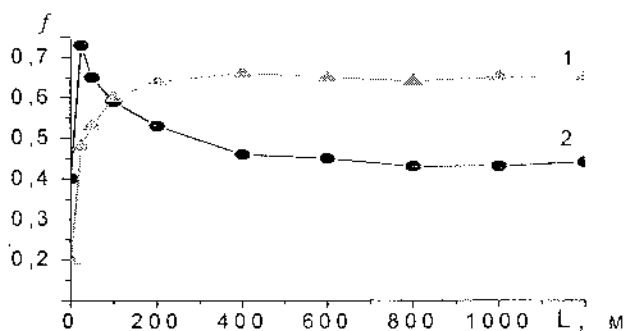


Рис. 1. Зависимость коэффициента сухого трения оксидно-керамического покрытия от пути трения: 1 – немодифицированное покрытие, 2 - модифицированное C_{60}

Зависимость коэффициента граничного трения оксидно-керамического покрытия от удельного давления изображена на рис. 2. Модифицирование поверхности оксидно-керамического покрытия фуллеренами приводит к коренному изменению характера изнашивания: несущая способность увеличивается более чем в четыре раза (кривая 2), износ покрытий уменьшается многократно.

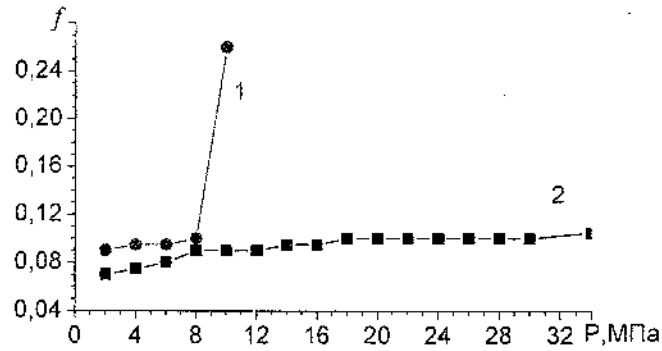


Рис. 2. Зависимость коэффициента граничного трения оксидно-керамического покрытия от удельного давления: 1 – немодифицированное покрытие, 2 – модифицированное C₆₀

Результаты исследования поверхностей трения покрытия методом атомно-силовой микроскопии показали, что фуллерены располагаются в порах керамики, на их склонах, а также по границам зерен в виде агрегированных частиц с размерами 6-300 нм. При этом концентрация фуллеренов, как следует из анализа изображений профилей поперечного сечения пор с наложением фазового контраста, составляет примерно 5-7 %.

Включение фуллеренов в покрытие оказывает существенное влияние на характер формирования структуры поверхностей покрытия и контртела из стали в процессе сухого и граничного трения (рис.3). Результаты металлографических исследований показали, что процесс трения немодифицированного покрытия по стали сопровождается микрорезанием и адгезионным изнашиванием.

В случае модифицированного фуллеренами покрытия имеет место полирование поверхностей трения, формирование дисперсных структур на покрытии (рис. 3, в) и контртеле (рис.3, г). Полученные результаты показали, что такой эффект связан с образованием на поверхности оксидокерамики тонкой

пленки, содержащей в своей структуре фуллерены и предотвращающей перенос продуктов износа контртела (в основном оксидов типа Fe_2O_3 , Fe_3O_4) на поверхность трения покрытия.

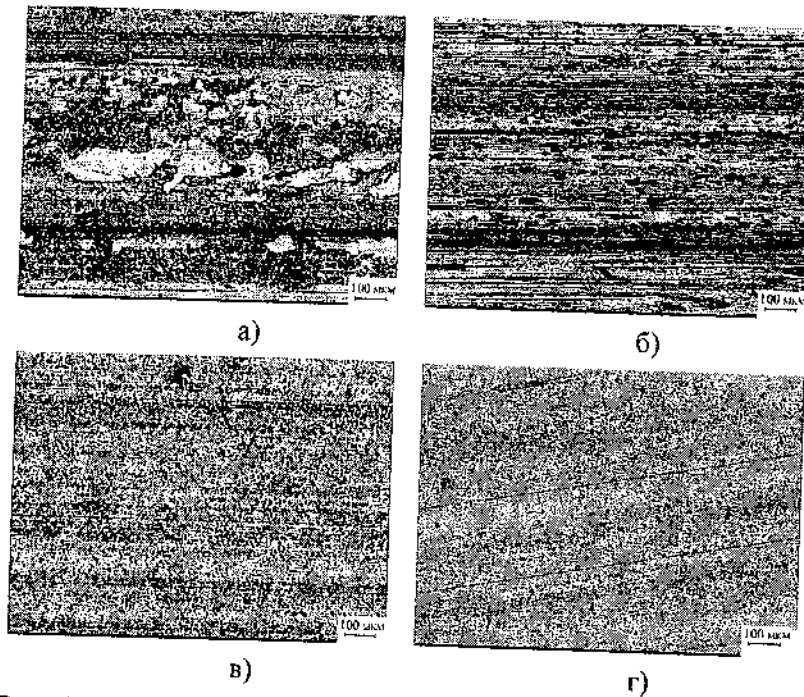


Рис. 3. Микроструктура поверхностей пар трения покрытие – сталь: а – немодифицированное покрытие; в – покрытие, модифицированное C_{60} ; б, г - контртела из стали

Последнее обеспечивает снижение коэффициента сухого трения на 30-40 %, достижение его значений 0,03-0,05 в условиях ограниченной смазки и высокий уровень износостойкости покрытия в широком интервале удельных контактных давлений (вплоть до 34 МПа). Одновременно с этим снижается интенсивность изнашивания стали, контактирующей с модифицированной фуллеренами керамикой, в 3-4 раза по сравнению с покрытием, не содержащим такие углеродные наноматериалы.

Выводы

1. Модифицирование поверхности оксидно-керамического покрытия фуллеренами приводит к коренному изменению характера изнашивания, увеличивая несущую способность более чем в четыре раза и многократно уменьшая износ покрытий.

2. Улучшение триботехнических свойств покрытия, включающего C_{60} , обусловлено формированием на поверхности покрытия тонкой плёнки с дисперсной структурой, которая предотвращает перенос материала контртела на испытываемую поверхность.

Литература

1. Марков Г. А., Белеванцев В. И., Терлеева О. П., Шулепко Е.К., Слонова А.И. Микродуговое оксидирование // Вестник МГТУ. Машиностроение. 1992. № 1. С. 34-56.
2. Витязь П. А., Жорник В. И., Комаров А. И., Комарова В. И. Влияние наноматериалов на формирование покрытий микродуговым оксидированием на алюминиевых сплавах // Материалы докл. 5-й МНТК «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия». Минск, 2002. С. 241-242.
3. Комаров А. И. Особенности формирования покрытий на алюминиевых сплавах с гетерогенной структурой методом микродугового оксидирования // Материалы, технологии, инструменты. 2003. Т.8, № 1. С. 97-101.

**MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES
OF OXYDECERAMICS MODIFICATION
BY FULLERENES**

**P. A. Vityaz¹, E. M. Shpilevsky², V. I. Komarova¹,
A. I. Komarov¹, V. I. JorNIK¹**

¹Institute of mechanics and reliability of machines
of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

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

Modifying of an Al_2O_3 -surface by fullerenes is increased with bearingability and reducing deterioration of a covering. Improvement mechanical and tribological properties of the covering including C_{60} , is caused by formation on a surface of a covering of a thin film with disperse structure which prevents carry of the indenter material on a tested surface.

**ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ
УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУР Си-C₆₀**

**Э. М. Шпилевский¹, В. Г. Литовченко², Л. В. Баран³,
А. А. Евтух², Л. А. Матвеева², Н. А. Семеновко²**

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь; eshpilevsky@rambler.ru

²Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
НАН Украины, Киев, Украина; semandko@rambler.ru

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;
brlv@mail.ru

Термическим отжигом двухслойных плёнок Си – С₆₀ и последующим травлением сформированы упорядоченные медь-фуллереновые структуры с конусообразными выступами новой фазы, радиус закругления вершины которых составляет 20-25 нм, а поверхностная плотность – $3 \cdot 10^8$ см⁻². На этих структурах получена холодная эмиссия электронов при пороговом значении электрического поля $4,0 \cdot 10^5$ В·см⁻¹. Установлены максимумы эмиссионного тока, свидетельствующие о резонансном туннелировании электронов через границы раздела кремний – медь – металлофуллерид, на вольт-амперных характеристиках полевой эмиссии.

Введение

Одной из нерешенных проблем вакуумной эмиссионной электроники является создание долговечных полевых эмиссионных катодов (ЭК). Известно, что защитные покрытия на базе углерода усиливают эмиссионные свойства и продлевают работу ЭК. Большой интерес представляют углеродные нанотрубки как матрицы ЭК и фуллерены в качестве защитного покрытия с

шероховатой поверхностью [1,2]. При выборе фуллеренов исследователи [3] руководствовались тем, что большие шарообразные молекулы C_{60} легче использовать, чем нанотрубки, для создания на поверхности тугоплавких материалов, усиливающих поля микроострий.

Методика эксперимента

Двухслойные пленки меди и фуллерита получены методом термического испарения и конденсации в вакууме. На поверхность монокристаллического кремния КЭФ 4,5 (100) наносился подстилающий медный слой. Сублимированные танталовой эффузионной ячейкой молекулы фуллеренов C_{60} конденсировались на медный слой без нарушения вакуума. Толщина медного слоя составляла 100 нм, а фуллеритового – 150 нм. Двухслойные пленки отжигали в вакууме при температурах 473–673 К.

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3.0. Определение элементного состава пленок как функции глубины осуществлялось методом Оже-спектрального анализа на электронном сканирующем спектрометре «РНП-660» фирмы «Perkin Elmer» (США). Распыление пленки проводилось ионами Ag^+ ($E = 3,5$ кэВ) со скоростью 15 нм/мин. Детальная запись Оже-спектров для меди, углерода, кремния и кислорода осуществлялась при напряжении модуляции 2 В, ускоряющем напряжении 3 кВ и плотности электронного пучка не более 10^{16} см⁻². Значения спектральных чувствительностей при расчете концентрационных профилей определены по атласу Оже-спектров [4].

Ток электронной полевой эмиссии измерялся в вакуумной камере при давлении остаточных газов воздуха $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Автоматизированная система управления измерениями позволяла уверенно записывать эмиссионные токи от значений $1 \cdot 10^{-8}$ А при изменении напряжения от 20 до 1600 В с минимальным шагом 0,1 В. Измеряемый образец приклеивался к медному катоду с помощью токопроводящей пасты для обеспечения омического контакта, танталовый анод был отделен от поверхности образца фторопластовой прокладкой толщиной 12,7 мкм с отверстием диаметром 1,5 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

После отжига на поверхности двухслойной плёнки появился холмистый рельеф. Изображение поверхности плёнки, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, представлено на рис. 1.

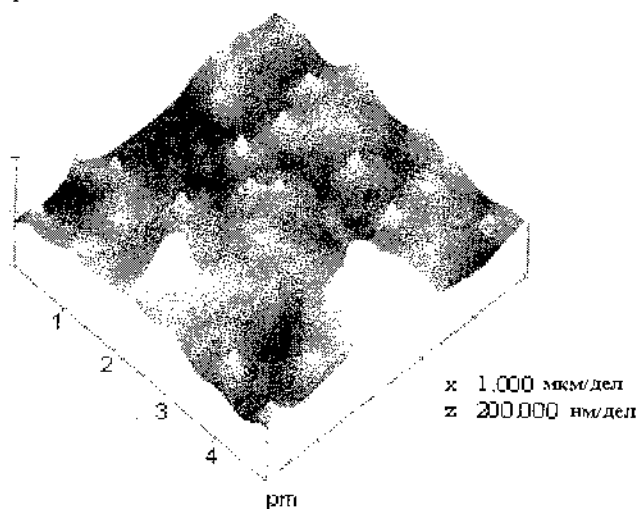


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности двухслойной плёнки Cu-C₆₀ после отжига ($T = 573\text{K}$, $t = 7\text{ ч}$)

Вид поверхности двухслойной плёнки Cu-C₆₀ позволяет предположить образование фаз в результате диффузии при отжиге. На обзорном спектре рентгеновской дифракции (рис. 2, а) двухслойного медь-фуллеритового образца наблюдается ярко выраженный дифракционный максимум кремниевой подложки и максимум при $2\theta = 43,3$ град, соответствующий самому интенсивному отражению от плоскости (111) кристаллической решетки меди. Отражения от других плоскостей решетки меди находятся на уровне фона, что обусловлено мелкодисперсной структурой металлической фазы и малой толщиной пленки. Фуллеритовая фаза представлена набором размытых рефлексов небольшой интенсивности, часть из которых в области углов $2\theta = 17-23$ град сливается в одно гало. С помощью компьютерной программы обработки рентгенограмм GOR [5] выполнено разделение интегральной линии на её составляющие и проведе-

на идентификация типа решетки фуллерита. Определено, что 97 % фуллеритовой фазы имеет гексагональную плотноупакованную решетку ($a = 10,020 \text{ \AA}$, $c = 16,381 \text{ \AA}$).

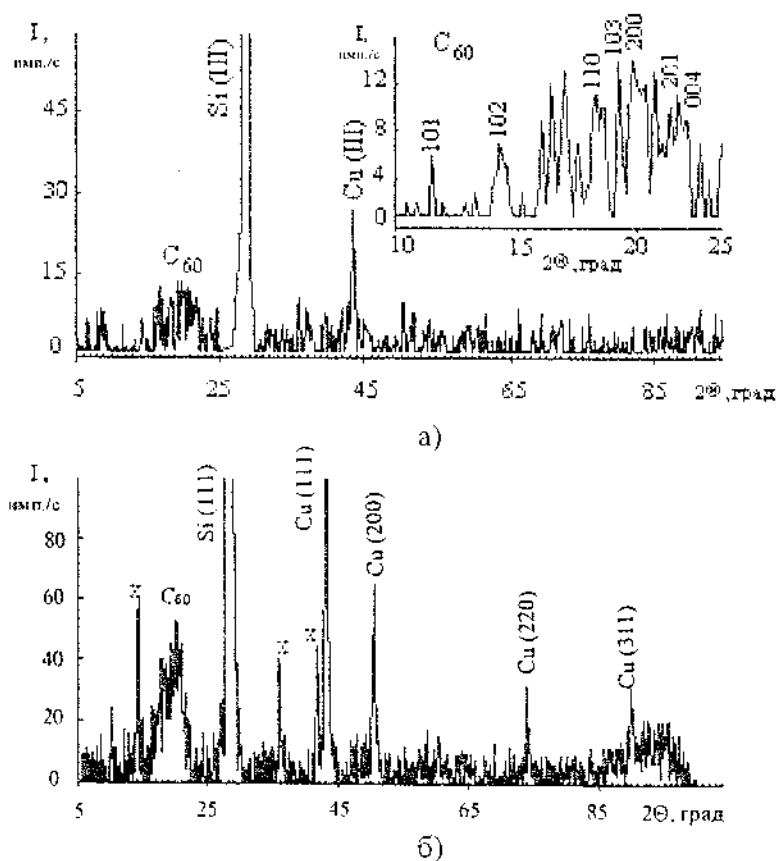


Рис. 2. Дифрактограммы пленок медь – фуллерен: а – исходная (до отжига) пленка Cu-C_{60} ; б - после отжига при $T = 673 \text{ K}$, $t = 7 \text{ ч}$

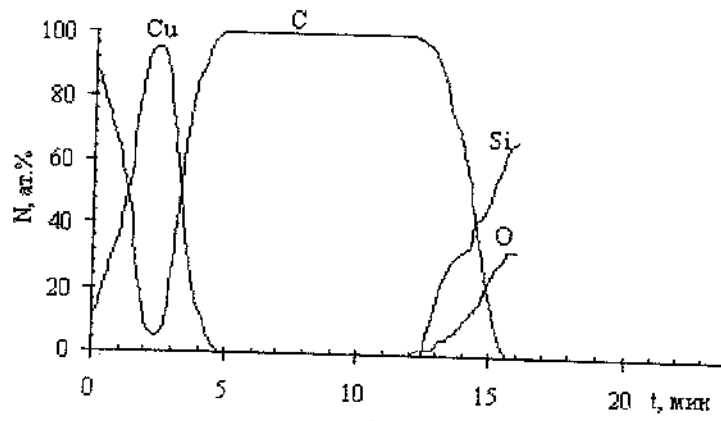
По данным рентгеноструктурного анализа, пленки меди и фуллерита имеют поликристаллическую неориентированную

структуру. При диффузионном отжиге двухслойных пленок происходит укрупнение зерен меди, о чем свидетельствует увеличение интенсивности линии меди (111) более чем в 10 раз и появление на дифрактограмме отражений от плоскостей (200), (220), (311) и (222) (см. рис. 2, б). Как наблюдалось ранее на образцах, полученных при одновременной конденсации меди и фуллеренов [6, 7], появление на дифрактограммах рефлексов, не принадлежащих ни меди, ни фуллериту, указывает на образование новых фаз.

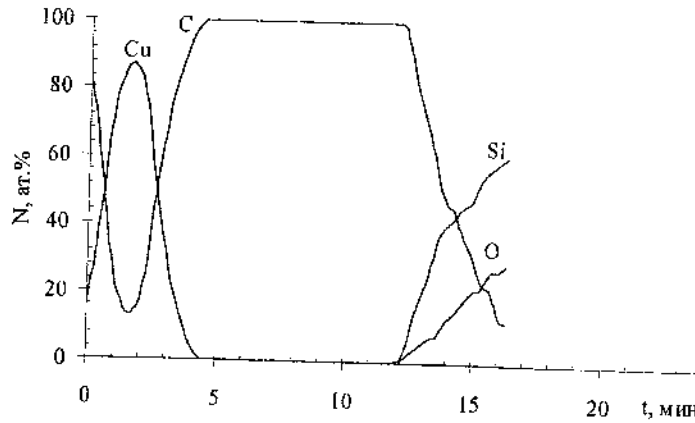
Профили распределения элементного состава двухслойной пленки Cu – C₆₀ до и после отжига, полученные методом Оже-спектроскопии, приведены на рис. 3. В исходных пленках прослеживается плавное распределение меди и углеродной фазы. На границе раздела образуется твердый раствор, о чем свидетельствует отличная от нуля концентрация углерода в области металлической пленки. После отжига наблюдается увеличение концентрации углеродной фазы в меди от 4% в исходной пленке до 12 % - в отожженной.

В результате отжига двухслойной пленки Cu-C₆₀ за счёт диффузии по границам зерен образуется новая фаза. Методами рентгенографии и Оже-спектроскопии эта фаза идентифицирована нами как Cu₆C₆₀. Новая фаза формируется вдоль границ зерен, образуя конусообразные выступы и еще раз подтверждая диффузионную природу их роста. Обработка отожженных пленок в толуоле повышает контраст поверхностного рельефа. На рис. 4 представлен вид поверхности пленки Cu - C₆₀, подвергнутой термическому отжигу и протравливанию в толуоле. На поверхности четко видны конусообразные выступы высотой 150-200 нм, диаметр которых у основания 100 нм, а у вершины 10-20 нм.

Количество конусообразных выступов на единице площади составляет $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. На начальном этапе измерений вольт-амперных характеристик наблюдаются нестабильные всплески эмиссионного тока (рис. 5), обусловленные протеканием процессов полевой десорбции атомов из поверхности.



a)



б)

Рис. 3. Профили распределения элементов в тонкопленочной структуре Cu - C₆₀, осажденной на окисленную кремниевую подложку: а - исходная пленка Cu-C₆₀; б - после отжига при $T = 573$ К, $t = 7$ ч

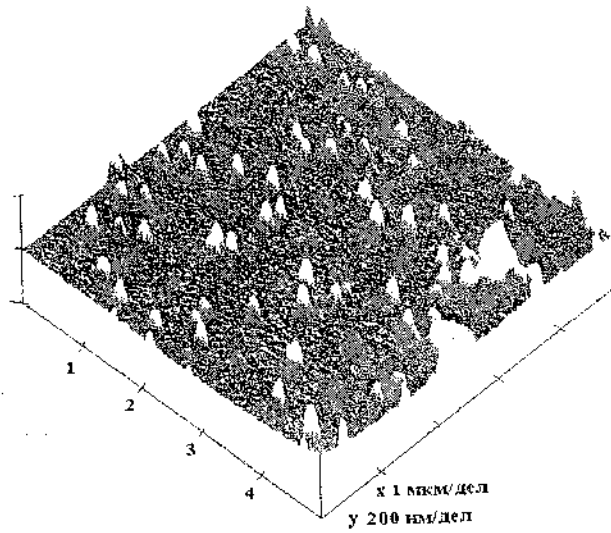


Рис. 4. Поверхность двухслойной плёнки Si-C₆₀ после отжига ($T = 573\text{K}$, $t = 7\text{ ч}$) и растворения слоя фуллерита

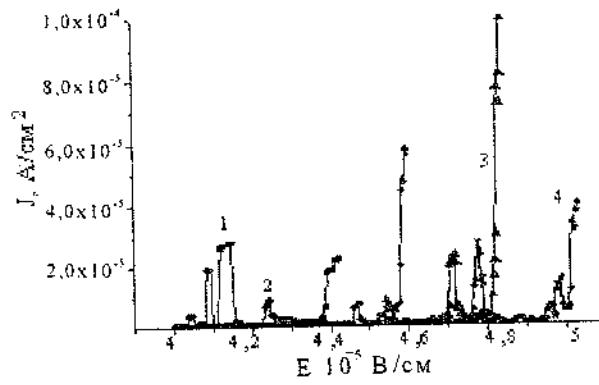


Рис. 5. Изменение эмиссионных характеристик структуры Si₆C₆₀ на кремниевой подложке при тренировках в электрическом поле. 4 – первоначальное включение, 1 - 3 - последующие включения

Исходное значение порогового электрического поля для холодной эмиссии электронов из структуры Cu-C_{60} после отжига составляет $5,3 \cdot 10^5 \text{ В}\cdot\text{см}^{-2}$, после многократного тренинга в электрическом поле значение снижается до $4,0 \cdot 10^5 \text{ В}\cdot\text{см}^{-2}$.

При длительном воздействии электрического поля ($E \sim 10^5 - 10^6 \text{ В/см}$) происходит дальнейшее формирование острий. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока становятся более воспроизводимыми с выраженными максимумами эмиссионного тока. В области высоких полей наблюдается эмиссия в соответствии с механизмом Фаулера-Нордгейма (рис. 6). Максимумы эмиссионного тока свидетельствуют о резонансном тунелировании электронов через границы раздела кремний – медь – металлофуллерид. При последующих измерениях форма резонансных максимумов на вольт-амперных кривых не изменяется, однако происходит их смещение в сторону более низких значений электрического поля, что свидетельствует о дальнейшей формовке эмитирующих острий.

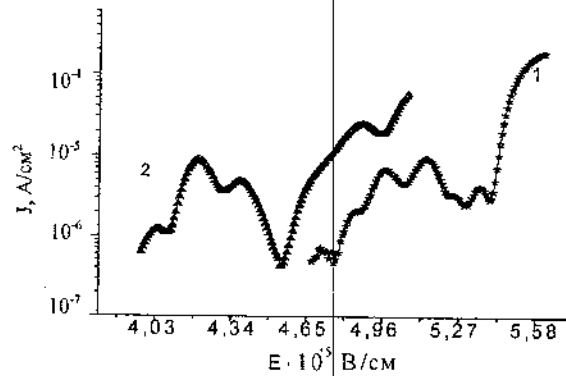


Рис.6. Вольт-амперные эмиссионные характеристики структуры Cu_6C_{60} после многократных тренировок в электрическом поле. 1 – первое измерение после хранения структуры Cu_6C_{60} на воздухе, 2 – повторное измерение

Выводы

1. Термическим отжигом двухслойных плёнок Cu – C₆₀ и последующим травлением сформированы упорядоченные медь-фуллереновые структуры с конусообразными выступами (h = 150-200 нм) новой фазы, радиус закругления вершины которых составляет 20-25 нм, а поверхностная плотность – $3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

2. Получена холодная эмиссия электронов с упорядоченных медь-фуллереновых структур при пороговом значении электрического поля $4,0 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

3. На вольт-амперных характеристиках полевой эмиссии установлены максимумы эмиссионного тока, свидетельствующие о резонансном туннелировании электронов через границы раздела кремний – медь – металлофуллерид.

Литература

1. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 6. С. 106-112.
2. Витязь П. А., Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Новые материалы для космической техники // Первый Белорусский космический конгресс. 28-30 октября 2003 г. Минск: ИПИ НАНБ. 2003. С. 11-13.
3. Тумарева Т. А., Соминский Г. Г., Ефремов А. А., Поляков А. С. Острийные полевые эмиттеры с фуллереновым покрытием // ЖТФ. 2002. Т.2, вып. 2. С.105-110.
4. Handbook of Auger electron spectroscopy / Eds L.E. Davis et al. Minnesota, 1986.
5. Протасова Н. А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 1993.
6. Мастеров В. Ф., Приходько А. В., Коньков О. И., Теруков Е. И., Дапкус Л. З. Температурные аномалии наносекундного электрического транспорта в C_nC₆₀ // ФТТ. 1996. Т. 38, № 5. С. 1401-1406.
7. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. // Eur. Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30-June 2, 2000). Strasbourg, 2000. P. 9.

**ELECTRON FIELD EMISSION RANKED
OF NANOSTRUCTURES Cu-C₆₀**

**E. M. Shpilevsky¹, V. G. Litovchenko², L. V. Baran³,
A. A. Evtukh², L. A. Matveeva², N. A. Semenenko²**

¹A. V. Luikov Heat and Mass transfer Institute, NAS of
Belarus, Minsk; eshpilevsky@rambler.ru

²Institute of semiconductor physics, NAS of Ukraina,
Kiev, evtukh@rambler.ru

³Belarusian State University, Minsk, Belarus; brlv@mail.ru

Thermal anneal two-layer film Cu - C₆₀ and the subsequent etching are generated ordered Cu - C₆₀ structures with cone-shaped edges of a new phase, raunde radius which tops the superficial density - makes 20-25 nm, and $3 \cdot 10^8 \text{ sm}^{-2}$. On these structures cold issue electron is received at threshold value of an electric field $4,0 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{sm}^{-1}$. Volt-amper characteristics have the maximum, which testify about resonance tunneling electrones through borders are established on of field issue undressed silicon - copper - metallfulleride.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

С. А. Жданок, И. Ф. Буяков, А. П. Чернухо,
А. В. Крауклис, А. П. Солнцев, А. Е. Шашков

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

Описывается процесс синтеза многостенных углеродных нанотрубок в неравновесной плазме. Предлагается новый способ синтеза углеродных нанотрубок. Методика получения нанотрубок основана на реакции диспропорционирования с участием колебательно-возбужденных молекул оксида углерода в поле высоковольтного разряда атмосферного давления.

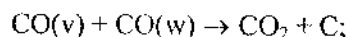
Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают исключительными физическими и химическими свойствами, которые открывают огромные потенциальные возможности для применений в различных областях техники [1]. Основными методами их получения являются дуговой разряд [2], лазерная абляция [3] и каталитическое разложение углеродсодержащих молекул на металлическом катализаторе [4], иногда называемое химическим осаждением из паровой фазы. Синтезируемые при этом углеродные материалы состоят из неупорядоченного углерода, одностенных нанотрубок, многостенных нанотрубок, нановолокон и графитовых наночастиц. Распределение по составу упомянутых углеродных фракций в выходном

продукте определяет качество углеродного материала и зависит от метода его получения. Наиболее чистые нанотрубки образуются при лазерной абляции графитовой мишени в присутствии катализатора. Выход продукта при этом очень мал. Более производительен способ получения наноматериалов в дуговом разряде, хотя степень чистоты образующихся нанотрубок значительно ниже. Достаточно перспективен метод химического осаждения. В [5] приведен способ синтеза одностенных углеродных нанотрубок в потоке оксида углерода, возбуждаемом излучением газоразрядного СО-лазера. Все вышеперечисленные методы технологически сложные, малопродуктивные и достаточно дорогие.

В настоящей работе предлагается новый способ получения углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД, Atmospheric Pressure High-Voltage Discharge (APHVD)). В качестве исходного сырья для получения конечного продукта используется смесь природного газа (метана) с воздухом. Метод реализуется как при непосредственной обработке смеси метан – воздух плазмой APHVD, так и с предварительным осуществлением процесса каталитической конверсии метана и последующей обработки продуктов конверсии (СО и Н₂) разрядом.

Одним из возможных механизмов образования углеродных наноматериалов может быть так называемая реакция диспропорционирования по схеме



$$E_v + E_w \geq 5,5 \text{ эВ},$$

где СО(v) и СО(w) – колебательно-возбуждённые молекулы оксида углерода. Превышение активационного барьера реакции 5,5 эВ происходит за счёт возбуждения верхних колебательных уровней молекул СО плазмой APHVD.

По своим электрическим характеристикам высоковольтный разряд атмосферного давления занимает промежуточное положение между тлеющим и дуговым разрядом. Он реализуется в относительно широком диапазоне постоянного напряжения ($\sim 1 - 10$ кВ) и тока ($\sim 0,02 - 0,2$ А). Плазма АРНВД характеризуется значительной степенью неравновесности, выражающейся в существенном отрыве колебательной температуры молекул от поступательной [6], что позволяет инициировать реакции с достаточно высоким активационным барьером.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки для получения УНМ изображена на рис. 1. Плазмохимический реактор состоял из двух частей (рис. 2). Верхняя часть представляла собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 18 мм и длиной 100 мм. В нижней, металлической части реактора, происходило охлаждение газового потока и устанавливалась подложка, на которой осаждался получаемый углеродный материал.

Перемещаемый катод 1 располагался в верхней части кварцевого корпуса реактора 2, а заземлённый анод 3 – в нижней части. Анод имел форму диска с центральным отверстием с острой кромкой, служащей для надежной привязки разряда. Отверстие предназначено для выхода газовой смеси из зоны реакции. Диаметр катода 4 мм, длина 220 мм. Нижний рабочий конец катода выполнен со сменным наконечником, позволяющим использовать различные материалы при изготовлении рабочей части электрода. Механизм перемещения катода обеспечивал изменение межэлектродного расстояния в диапазоне 0 – 60 мм.

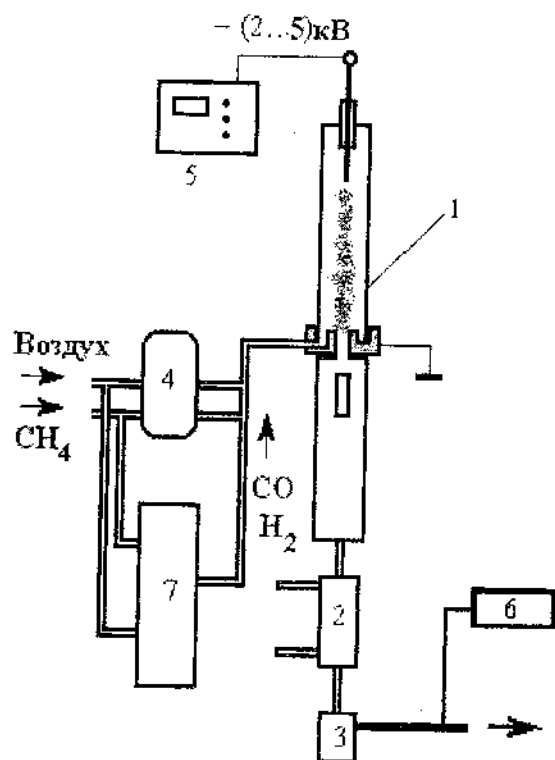


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
 1 – плазмохимический реактор; 2 – холодильник; 3 – конденсаторосборник; 4 – система газоснабжения; 5 – система электропитания; 6 – хроматограф; 7 – установка конверсии метана в водород

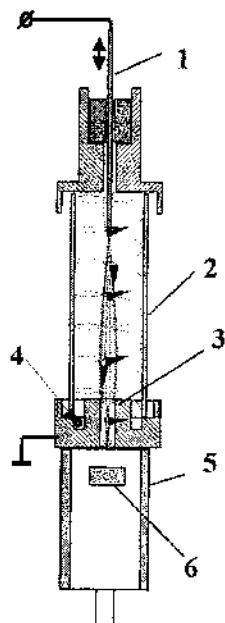


Рис. 2. Схема плазмохимического реактора

Вдув газовой смеси производился тангенциально в анодной части реактора 4. При этом в разрядной зоне создавался обратный вихревой поток, стабилизирующий разряд и охлаждающий стенку реактора. Охлаждение выходящего газового потока происходило непосредственно за анодом в металлической части 5 корпуса реактора. В верхней части зоны охлаждения устанавливалась подложка 6 для осаждения углеродных наноматериалов. Эксперименты осуществлялись для двух вариантов подготовки рабочей газовой смеси. В одном варианте на вход реактора подавалась смесь метана с воздухом в соотношении 1 : 2,5, во втором – продукты конверсии метановоздушной смеси на платиновом катализаторе. В результате конверсии образовывалась смесь $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 2$. Общий расход газовой смеси в экспериментах поддерживался на уровне 350 л/ч.

Для анализа с помощью просвечивающей электронной микроскопии углеродные материалы осаждались на предметной сеточке электронного микроскопа, которая укреплялась на подложке, установленной за анодом. Время одного эксперимента составляло 30–40 мин. Электронные микрофотографии выполнялись на электронном микроскопе Jeol/Jem 200 CX в Институте электроники НАН Беларуси.

Результаты и обсуждение

Образцы углеродного материала синтезировались в плазме ВВРАД и не подвергались очистке (рис. 3-5). Образец материала, представленный на рис. 3, получен при использовании графитового катода. На вход реактора подавалась газовая смесь, образующаяся в результате каталитической конверсии метана. Характерный размер объектов 100 нм позволяет предполагать синтез нановолокон, что согласуется с данными работ [7, 8]. Как известно, эффективное образование нанотрубок происходит в присутствии катализаторов, содержащих атомы металлов Fe, Ni, Zr.

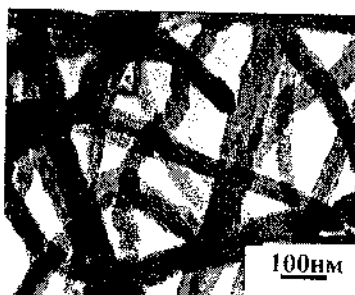


Рис. 3. Электронная микрофотография нановолокон. Графитовый катод. Подача в реактор газовой смеси после каталитической конверсии

Для введения в поток в качестве катализатора атомов металла катод был изготовлен из циркония. В катодном



Рис. 4. Электронная микрофотография нанотрубок. Циркониевый катод. Подача в реактор метановоздушной смеси

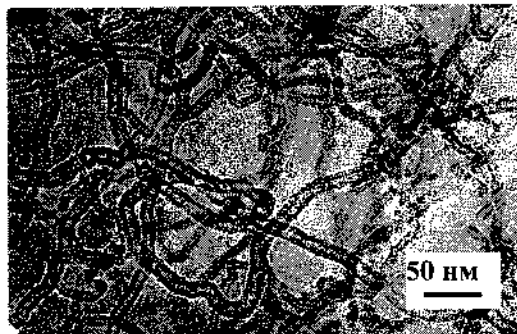


Рис. 5. Электронная микрофотография получаемых углеродных нанотрубок. Циркониевый катод. Подача в реактор газовой смеси после каталитической конверсии

пятне разряда высокая плотность тока обеспечивала интенсивное испарение металла. Испаряющиеся атомы являются центрами зарождения углеродных нанотрубок.

Изображения углеродных наноматериалов, полученных в плазме APHVD при использовании циркониевого катода, показаны на рис. 4, 5. Объекты, приведенные на рис. 4,

синтезированы при обработке плазмой метановоздушной смеси, а на рис. 5 – при обработке продуктов каталитической конверсии метана в водород (смесь CO, H₂, N₂). Во втором случае количество образующихся нанотрубок значительно выше. Объясняется это тем, что для получения в разряде CO из метана требуется некоторое время и соответственно процессы образования нанотрубок полностью не завершаются. Характерный диаметр нанотрубок составляет 10 – 12 нм, что типично для многостенных нанотрубок.

К сожалению, разрешающая способность используемого электронного микроскопа не позволяет выделить более тонкие структуры наноматериалов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность использования плазмы APHVD для получения наноматериалов. Реализованная в экспериментальной установке производительность составила величину до 1 г/ч углеродного материала.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния материала катода, катализаторов, вводимых в объём разрядной зоны, на качество новых наноматериалов.

Литература

1. Harris Reter J. F. Carbon nanotubes and related structures. Cambridge Univ. Press, 1999.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–59.
3. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Calbert D. T., Smalley R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 243. P. 49–54.
4. Kuvshinov G. G. et al. Peculiarities of Filamentous Carbon Formation in Methane Decomposition on Ni-containing Catalysts // Carbon. 1998. Vol. 36. P. 87-97
5. Plunjes E., Palm P., B.-Viswanathan G., Subramaniam V. V., Adamovich I. V., Fraser H. L., William Rich J. Synthesis of single-walled carbon nanotubes in vibrationally non-

- equilibrium carbon monoxide // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 352. P. 342–347.
6. Жданок С. А., Васильева Э. М., Сергеева Л. А., Яременко А. И., Азроян Г. К. Экспериментальное исследование физико-химических процессов в неравновесной плазме высоковольтного разряда атмосферного давления. Минск; 1989. 32 с. (Препринт / ИТМО АН БССР, № 24).
 7. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I. L. and Goldberg H. A. Graphite fibers and filaments. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
 8. Endo M. Grow carbon fibers in the vapor phase // Chemtech. 1988. Vol. 18. P. 568–573.

CARBON NANOTUBES SYNTHESIS UNDER NONEQUILIBRIUM CONDITIONS

**S. A. Zhdanok, I. F. Buyakov, A. P. Chernukho,
A. V. Krauklis, A. P. Solntsev, A. E. Shashkov**

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus; krauklis@itmo.by

Multi-walled carbon nanotubes are synthesized in a gas-phase non-equilibrium plasma process. The present paper sets forth basically new approach to carbon nanotubes synthesis. The proposed technique of carbon nanotube manufacturing consists in performing a disproportionation reaction with participation of vibrationally excited molecules of carbon oxide by electric impact in Atmospheric Pressure High-Voltage Discharge.

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙНИЕ СВЕТА
ОТОЖЖЁННЫМИ ПЛЁНКАМИ C₆₀**

**О. П. Дмитренко¹, Н. М. Белый¹, В. А. Губанов¹,
Н. П. Кулиш¹, Л. А. Матвеева², Ю. И. Прилуцкий¹**

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина; o_dmytrenko@ua.fm

²Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев,
Украина

Исследовалась термическая стабильность фуллереновых плёнок C₆₀ при изотермическом отжиге для температур 393, 453 и 473 К. Изучение морфологических и структурных особенностей проводилось с помощью рентгенографических, электронно-дифракционных и электронно-микроскопических методов исследования, а также методом комбинационного рассеяния света. Как установлено, отжиг плёнок C₆₀ приводит к существенной перестройке дефектной планарной структуры, изменениям параметра решётки и формы молекул фуллеренов, что заметно влияет на спектр комбинационного рассеяния света.

В случае молекулярных кристаллов, к которым относятся конденсированные плёнки фуллеренов C₆₀, комбинационное рассеяние света не должно изменяться существенным образом по сравнению с таким же рассеянием изолированных кластеров. Однако ситуация может резко обостриться, если имеет место интеркалирование решеток примесями, вследствие чего возникают новые колебательные моды, обусловленные взаимодействиями примесных атомов с молекулами фуллеренов. Более того, в зависимости от типа кристаллической структуры, определяющего преимущественное расположение интеркалянтов в между-

зельных порах, возможно возникновение различного типа нормальных колебаний.

В данной работе проведено комплексное изучение кристаллической структуры и комбинационного рассеяния света плёнками вакуумных конденсатов C_{60} , отожженных в интервале температур 393 – 473 К. Поскольку отжиг плёнок осуществлялся при наличии кислорода, то естественно было ожидать как образования химических связей кислорода с молекулами C_{60} , так и его межузельного расположения в решётках кристаллической структуры [1, 2].

Плёнки C_{60} получены при сублимации молекул фуллеренов вследствие нагрева до температур 673 – 723 К в вакуумной камере и их конденсации на срезы Si (100), кварца (0001) и сколы NaCl (100), слюды (0001). Толщина плёнок составляла от 100 до 2000 нм и определялась по изменению частоты предварительно прокалиброванного кварцевого вибратора.

Рентгенографический, электронно-дифракционный, атомно-силовой и электронно-микроскопический методы исследования плёнок C_{60} в исходном состоянии показывают наличие мелкодисперсной кристаллической структуры с вкраплениями достаточно больших (100 нм) зёрен обычно с пятигранной формой габитуса, проецируемого на поверхность подложки.

Параллельно поверхности подложки NaCl (100) ориентируется плоскость (111) ГЦК-структуры плёнки. Наличие дополнительных отражений как на кольцевых, так и на точечных электронограммах указывает на сосуществование кристаллической структуры C_{60} в двух фазах: ГЦК и ГПУ. Такое сосуществование различных кристаллических структур, вероятно, является результатом появления при конденсации плёнок большой плотности дефектов упаковки, приводящих к возникновению прослоек ГПУ-фазы в ГЦК-кристаллах [3]. В данном случае имеет место аксиальная текстура, при которой плотноупакованные плоскости (111) ГЦК-фазы и (0001) ГПУ-структуры накладываются друг на друга и их взаимная ориентация соответствует $[110]_{\text{ГЦК}} \parallel [100]_{\text{ГПУ}}$.

Параметр решётки ГЦК-фазы равен $a = 1,414$ нм; параметры решётки ГПУ-фазы соответствуют $a = 0,998$ нм, $c = 1,620$ нм.

Отжиг плёночных образцов при 393 – 473 К в течение 20, 60, 120, 300 мин способствует «залечиванию» дефектов упаковки, т. е. исчезновению прослоек ГПУ-модификации структуры. Зерна ГЦК-фазы изменяют ориентацию аксиальной текстуры, при которой эпитаксиальный рост плёнок осуществляется в плоскости (110), параллельной подложке. Параметр ГЦК-структуры заметно возрастает и составляет $a = 1,650$ нм ($T_{\text{отж}} = 473$ К, время отжига 120 мин).

Существенные изменения в результате отжига при повышенных температурах претерпевает также рамановское рассеяние плёнок C_{60} . Измерение рамановских спектров проводилось с использованием в качестве источника возбуждения аргонового лазера с длиной волны $\lambda = 514,5$ нм. В спектре рамановского рассеяния плёнок фуллерена в исходном состоянии наблюдается дыхательная мода $A_g(1)$ на частоте $495,7$ см^{-1} , обусловленная радиальными смещениями всех атомов, и мода $A_g(2)$ на частоте $1470,8$ см^{-1} , связанная с одновременным квазивалентным растяжением всех трёх «двойных» связей углеродных гексагонов, что соответствует симметричным колебаниям углеродных пентагонов практически вдоль поверхности молекулы, а также восьми внутримолекулярных мод H_g . Значения частот всех мод хорошо согласуются с приведёнными в литературе [4]. В то же время в спектре комбинационного рассеивания (КРС) для всех подложек и исследуемых толщин плёнок имеет место дополнительная мода на частоте $295,2$ см^{-1} , поведение которой существенно изменяется при термообработке.

Можно заметить, что отжиг при 453 К в течение 60 мин (рис. 1, кривая 2) в низкочастотной области спектра приводит к смягчению как дыхательной $A_g(1)$, так и внутримолекулярной моды $H_g(1)$, что, несомненно, является результатом изменения ван-дер-ваальсова взаимодействия, обусловленного влиянием планарных дефектов упаковки, корреляция которых приводит к зарождению ГПУ-модификации кристаллической структуры. Об этом же свидетельствует присутствие и рост при отжиге интенсивности рассеяния, связанного с кристаллической ГПУ-структурой, наблюдаемой на частоте $295,2$ см^{-1} .

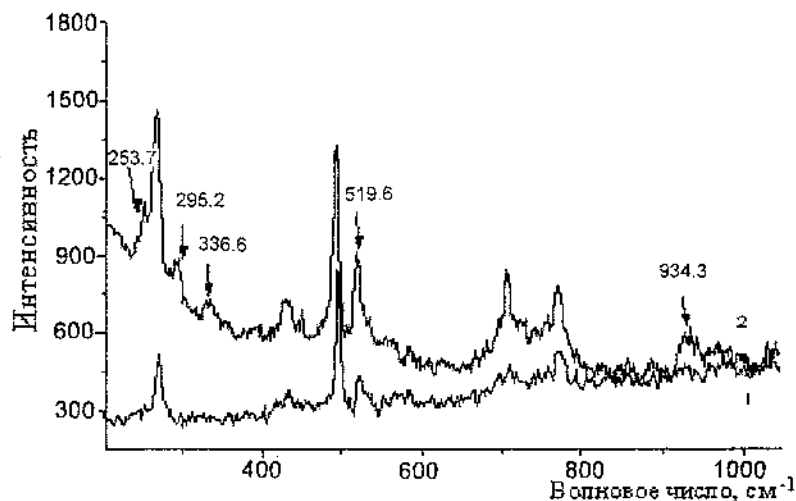


Рис. 1. Низкочастотные рамановские спектры плёнок C_{60} :
 1 – исходной, после напыления; 2 – отожжённой
 (подложка кремния, толщина 2000 нм)

Отжиг при 473 К в течение 120, 300 мин приводит к росту интенсивности рассеяния колебательной моды с частотой $934,3 \text{ см}^{-1}$ и деградации колебаний с частотой $295,2 \text{ см}^{-1}$. Поскольку при указанном отжиге дифракционная картина рассеяния свидетельствует о стабилизации ГЦК-структуры и исчезновении ГПУ-фазы, естественно предположить, что отмеченные изменения в рамановских спектрах обусловлены структурными превращениями в кристаллических плёнках C_{60} и являются результатом взаимодействия молекул C_{60} с интеркалированным кислородом.

По мере увеличения температуры отжига наблюдается общий рост фона в области как низких, так и высоких частот рамановских спектров при сохранении колебательных мод фуллеренов.

При этом следует отметить сложное поведение колебательных мод $A_g(2)$, $H_g(7)$, $H_g(8)$ в области больших частот (рис. 2).

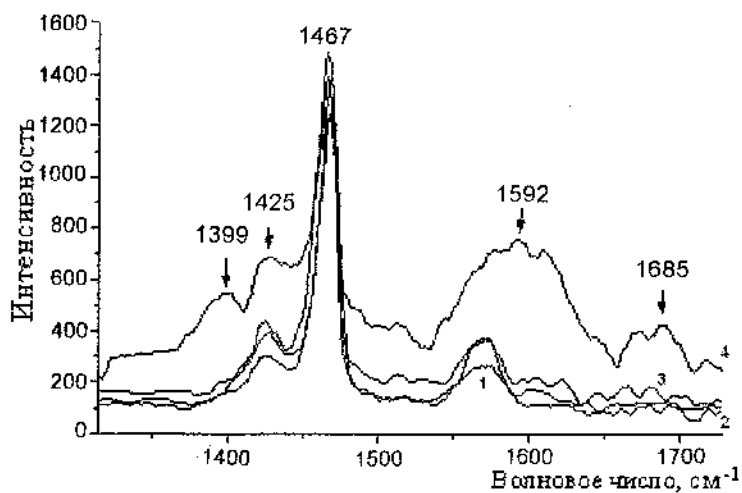


Рис. 2. Высокочастотные спектры комбинационного рассеяния плёнок C_{60} : 1 – в исходном состоянии; 2 – отожжённых при 393 К в течение 20 мин, 3 – при 453 К в течение 60 мин, 4 – при 473 К в течение 300 мин

Во-первых, с ростом температуры отжига заметно изменяется полуширина этих линий при слабом смягчении квазивалентной моды $A_g(2)$. Во-вторых, частота внутримолекулярной моды $H_g(8)$ смещается в сторону больших значений, т.е. приближается к частоте 1592 см^{-1} , характеризующей полностью симметричное колебание графита. В-третьих, имеет место появление дополнительных широких линий рассеяния на частотах вблизи 1399 и 1685 см^{-1} .

Такое сложное поведение спектров комбинационного рассеяния, возможно, является результатом наложения одновременного воздействия нескольких факторов, связанных с термической стабильностью кристаллической решётки плёнок и самих молекул C_{60} . Увеличение параметра решётки при сохранении упорядоченной структуры фуллерена сопровождается существенным ростом фона комбинационного рассеяния света, особенно в области высоких частот. Трудно предположить, что эти эффекты являются результатом интеркаляции кислорода,

скорее всего они связаны с потерей формы молекул при их окислении и деградации кристаллической структуры [5].

Таким образом, отжиг плёнок C_{60} в интервале сравнительно малых температур (несколько выше комнатной) приводит к существенной перестройке дефектной планарной структуры, изменениям параметра решётки и формы молекул фуллеренов. Такие структурные и дефектные превращения в кристаллической решётке, как и деформация молекул, существенно влияют на спектр рамановского рассеяния, свидетельствуя о деградации термической стабильности плёнок C_{60} на ранней стадии.

Литература

1. Макарова Т. А. // ФТП. 2001. Т. 35, вып. 3. С. 257–293.
2. Елецкий А. В. и др. // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1004.
3. Zhao W. B., Zhang X.-D., Luo K.-J., Chen J., et al. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 232, No. 2. P. 149–153.
4. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. // Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1995. 919 p.
5. Chen H. S. et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 1016–1021.

RAMAN SPECTROSCOPY OF ANNEALED C_{60} FILMS

**O. P. Dmytrenko¹, N. M. Bilyi¹, V. O. Gubanov¹,
N. P. Kulish¹, L. A. Matveeva², Yu. I. Prylutskyi¹**

¹Kiev National Shevchenko University, Kiev, Ukraine;
o_dmytrenko@ua.fm

²Institute of Semiconductors of Ukrainian NAS, Department of
Semiconductor Heterostructures, Kiev, Ukraine

The thermal stability of fullerene C_{60} films was investigated at the isothermal annealing for the temperatures of 393, 453 and 473 K during from 20 to 300 minutes with the subsequent slow cooling. The morphological and structural peculiarities of samples obtained were studied in detail using the X-ray, electron-diffraction and electron-microscopic methods, and also the Raman spectroscopy.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С. К. Гордеев, С. Б. Корчагина

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт
материалов», Санкт-Петербург, Россия; carb@pop3.rcom.ru

Представлены результаты по химическому модифицированию поверхности NDC, созданию на ней оксифункциональных групп, что позволило синтезировать новые наноматериалы. Наличие на поверхности оксифункциональных групп заметно повышает адсорбцию паров воды на образцах в области малых относительных давлений. Синтез оксифункциональных групп приводит к заметному увеличению (в 2 – 200 раз) электрического сопротивления наноматериалов в сравнении с немодифицированными материалами с тем же содержанием графитоподобной фазы.

Введение

В последние годы проявляется большой интерес к разработкам и изучению углеродных наноматериалов. Активные исследования проводятся в области синтеза фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмазов и других типов наноразмерных углеродных материалов.

В большинстве случаев разработанные наноматериалы существуют в виде высокодисперсных частиц (реже – в виде тонких плёнок). Это ограничивает практическое применение углеродных наноматериалов и во многих случаях затрудняет изучение их свойств. Для практического использования очень важно получение из наноматериалов изделий требуемой формы

и размеров, обладающих достаточной прочностью, теплопроводностью, электропроводностью и другими свойствами.

Нами разработаны углеродные композиционные материалы на основе наноалмаза – Nanodiamond Composite (NDC) [1]. В NDC частицы наноалмаза размером 4 – 5 нм связаны в единый композит углеродной графитоподобной матрицей, толщина слоя которой на поверхности частиц менее 1 нм. Кроме того, в материале сохраняется большая открытая пористость. NDC представляют собой группу материалов, различающихся по соотношению алмазной и графитоподобной фаз. NDC имеют удельные поверхности от 250 до 300 м²/г. Состояние поверхности материалов существенно сказывается на их объёмных свойствах. Поэтому дальнейшее управление свойствами материалов возможно за счёт модифицирования поверхности NDC.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по окислению поверхности NDC и созданию на ней оксифункциональных групп (ОФГ), что позволило синтезировать новые наноматериалы, получившие название o-NDC.

1. Экспериментальная часть

Исследование проводилось на цилиндрических образцах NDC диаметром 20 мм и высотой 1 мм различных типов – от NDC-10 до NDC-50. Индекс соответствует массовому соотношению графитоподобной и алмазной фаз, выраженному в процентах. Окисление поверхности NDC осуществлялось концентрированной азотной кислотой (66 %). Высушенные в течение 1 ч образцы помещались в колбу и заливались азотной кислотой из расчёта 10 мл HNO₃ на 1 г образца. Далее колба выдерживалась в термостатируемой водяной бане при двух режимах: 1 – $T = 80$ °С в течение 3 ч; 2 – $T = 100$ °С в течение 30 мин. Отмывка проводилась многократно дистиллированной водой, и после выдержки в воде в течение 16 ч кислотность pH не превышала более 4 – 5. Затем образцы высушивались при 105 °С.

Были проведены дополнительные эксперименты для подтверждения взаимодействия поверхности образцов NDC с азотной кислотой. С этой целью образцы помещались в вакуум и пропитывались кислотой в вакууме, что гарантировало полное заполнение пор кислотой. Исследования показали, что получен-

ные o-NDC не отличаются от образцов без вакуумирования. Поэтому в дальнейшем образцы получали без вакуумирования.

Концентрация кислородных функциональных групп, обладающих кислотным характером (протоногенные функциональные группы – ПФГ), определялась по статической обменной ёмкости (СОЕ) образцов в 0,1 М растворе NaOH. Для этого образец массой ~0,35 г помещался в раствор щёлочи (20 мл), и по истечении 20 ч определялась остаточная концентрация щёлочи в растворе титрованием аликвотных частей 0,1 М HCl по фенолфталеину.

2. Результаты и обсуждение

Проведённые эксперименты по окислению NDC показали, что образцы всех исследуемых составов после воздействия раствора азотной кислоты заметно увеличивают свою массу (табл. 1). Изменение массы обусловлено, на наш взгляд, формированием на поверхности пор NDC оксифункциональных групп. Наибольшее увеличение массы наблюдается у образцов NDC-30. Следует отметить, что для всех образцов при более высоких температурах обработки в азотной кислоте (100 °С) изменение массы меньше, чем при более низких температурах (80 °С). Такое поведение, вероятно, связано с протеканием при повышенных температурах более глубоких процессов окисления поверхности, приводящих к частичному разрушению углеродного остова, с образованием газообразных оксидов углерода.

Измерения статической обменной ёмкости показали, что образцы o-NDC имеют высокую концентрацию протоногенных функциональных групп на своей поверхности (концентрация ПФГ на неокисленных образцах не превышает 0,002 ммоль/г). Максимальная концентрация протоногенных функциональных групп достигается на образцах NDC-30, и значения СОЕ практически не зависят от температуры окисления в исследованном интервале.

Достигнутые концентрации протоногенных функциональных групп 0,9 – 2,5 ммоль/м² находятся в диапазоне значений, характерных для углеродных материалов с сильно окисленной поверхностью: активные угли [2], нанюалмазы [3].

Таблица 1

Изменение массы в процессе окисления и статическая обменная ёмкость модифицированных NDC

Тип материала	o-NDC-10	o-NDC-20	o-NDC-30	o-NDC-40	o-NDC-50
Удельная поверхность, м ² /г	347	280	236	228	210
Температура окисления 100 °С, 30 мин					
Изменение массы после окисления, мг/г	+11	+22	+32	+29	+25
COE, ммоль/г	0,31	0,54	0,59	0,54	0,46
COE, мкмоль/м ²	0,88	1,93	2,5	2,4	2,2
Температура окисления 80 °С, 3 ч					
Изменение массы после окисления, мг/г	+24	+38	+40	+37	+33
COE, ммоль/г	0,31	0,43	0,54	0,46	0,35
COE, мкмоль/м ²	0,89	1,62	2,29	2,02	1,64

Таким образом, путём воздействия на поверхность пор NDC сильными окислителями получены новые углеродные композиционные наноматериалы, характеризующиеся высокой концентрацией оксифункциональных групп и обладающие за счёт этого высокими ионообменными свойствами.

Наличие на поверхности оксифункциональных групп заметно повышает адсорбцию паров воды на образцах (табл. 2). Такое увеличение в области малых относительных давлений связано с повышенной концентрацией первичных центров адсорбции у o-NDC, которыми являются оксифункциональные группы.

Таблица 2
Адсорбция паров воды различными типами NDC при $p/p_s = 0,15$

Тип материала	NDC-10	NDC-20	NDC-30	NDC-40	NDC-50
Исходный NDC, ммоль/г	0,56	0,45	0,25	0,16	0,12
Окисленный o-NDC, ммоль/г	1,14	0,83	0,60	0,51	0,39
Отношение сорбционной активности o-NDC/NDC	2	1,8	2,4	3,2	3,3

В ходе исследований установлено существенное влияние модифицирования поверхности NDC на их электропроводность. В табл. 3 представлены результаты измерения электрического сопротивления на образцах NDC различных типов. Видно, что с увеличением индекса материала, т. е. с увеличением содержания графитоподобной фазы, происходит уменьшение электрического сопротивления материалов. Эти данные находятся в хорошем соответствии с ранее полученными результатами [1]. Такое изменение связано с увеличением толщины синтезированного графитоподобного слоя на поверхности алмазных диэлектрических частиц. Модифицирование поверхности оксифункциональных групп приводит к заметному росту электрического сопротивления материала в сравнении с немодифицированными материалами с тем же содержанием графитоподобной фазы. Это увеличение зависит от типа материала: большее изменение сопротивления наблюдается на NDC с меньшим содержанием графитоподобной фазы. Наблюдаемое явление представляется необычным, поэтому в работе выполнены эксперименты для его подтверждения. На рис. 1 представлены результаты измерения электрического сопротивления при последовательных обработках NDC. При модифицировании поверхности NDC оксифункциональными группами, как указано выше, происходит возрастание электрического сопротивления для всех типов материалов.

Таблица 3

Изменение электрического сопротивления NDC при их модифицировании

Материал	Электрическое сопротивление, усл. ед.		Отношение электрического сопротивления o-NDC/NDC
	NDC	o-NDC	
NDC-10	$>2 \cdot 10^8$	$>2 \cdot 10^8$	–
NDC-20	$1,4 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^7$	180
NDC-30	2400	28000	12
NDC-40	400	1100	3
NDC-50	140	300	2

Модифицированные NDC были нами термообработаны при $T = 700$ °С, что, как известно, приводит к практически полному удалению оксифункциональных групп с поверхности углеродного материала [4]. После термообработки все образцы материалов «восстановили» свое электрическое сопротивление на уровне немодифицированных NDC. Повторное модифицирование этих образцов вновь привело к повышению электрического сопротивления до уровня o-NDC. Таким образом, наблюдаемое явление изменения электрического сопротивления NDC может быть однозначно связано с существованием на поверхности пор материалов оксифункциональных групп.

При рассмотрении причин изменения электрического сопротивления NDC в процессе формирования на поверхности пор оксифункциональных групп следует принять во внимание особенности строения материалов. Действительно, структура NDC построена таким образом, что на поверхности диэлектрических частиц нанодиамаза сформирован тонкий (несколько ангстрем) слой графитоподобной электропроводной матрицы. Можно предполагать, что образование на её поверхности оксифункциональных групп приводит к локализации электронов сильными акцепторами, которыми являются атомы кислорода. За счёт этого происходит изменение концентрации носителей заряда и (или) их подвижности в графитоподобной матрице. С увеличением толщины графитоподобного слоя относительное влияние

оксифункциональных групп будет меньшим, что и находит свое подтверждение в эксперименте.

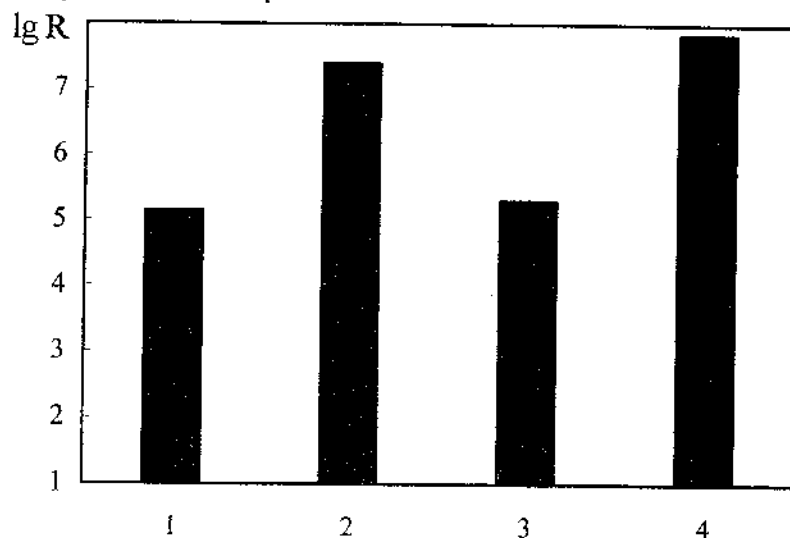


Рис. 1. Изменение электрического сопротивления NDC-20 в ходе последовательных обработок: 1 – исходный материал; 2 – модифицированный оксифункциональными группами; 3 – термообработанный с целью удаления ОФГ; 4 – модифицированный ОФГ

Заключение

Получены новые типы углеродных композиционных наноматериалов – o-NDC, обладающих повышенной гидрофильностью поверхности и высокими ионообменными свойствами.

Установлено, что модифицирование поверхности пор оксифункциональными группами не только приводит к изменению свойств поверхности материалов, но и существенно влияет на другие характеристики материалов, например, на электрическое сопротивление. Поэтому модифицирование поверхности углеродных наноматериалов является действенным инструментом для изменения их свойств в широком диапазоне, что может быть использовано с целью адаптации наноматериалов для различных применений.

Литература

1. Gordeev S. Nanoporous and nanofraggmental composite materials // Nanostructured carbon for advanced applications / Eds. G. Benedek et al. Kluwer Acad. Publ., 2001. P. 71–88.
2. Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. С. 129–133.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 7. С. 687–708.
4. Смирнов Е. П., Гордеев С. К., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Синтез галоидфункциональных групп на поверхности алмаза // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51, № 11. С. 2572–2577.

CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON NANOMATERIALS

S. K. Gordeev, S. B. Korchagina

State Unitary Enterprise «Central Research Institute for Materials»,
St.-Petersburg, Russia; carbid@pop3.rcom.ru

In this paper we presented results of chemical surface modification of nanodiamond composites (NDC), formation of oxygen functional groups on their surface, which allowed a synthesis of new materials. The chemical modification of the nanocomposites as results in variation of their surface properties as effects on other volume characteristics of the materials, such as electrical conductivity. For example, the synthesis of oxygen functional groups provides a significantly higher (2 – 200 times) electrical resistance of the nanocomposites compared with unmodified materials with the same content of the graphite-like phase. The observed increase depends on the material type, namely the greater change in the resistance is seen for NDC with a less content of the graphite-like phase. The paper illustrates that the chemical modification of carbon nanocomposites is an effective method for variation of their properties in a wide range to adapt the nanomaterials for various fields of application.

ЭНТАЛЬПИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ $(C_{60})_N$ А. Г. Кабо¹, А. В. Блохин¹,
А. В. Маркин², Н. Н. Смирнова², **Б. В. Лебедев²**¹Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь; kabo@bsu.by²НИИ химии Нижегородского государственного
университета, Нижний Новгород, Россия;
lebedevb@ichem.unn.runnet.ru

В дифференциальном сканирующем калориметре типа «теплового моста» изучены температурные зависимости теплоёмкости кристаллических полимерных фаз фуллерена C_{60} , а также низкомолекулярных димеров, синтезированных при высоких давлениях и температурах, в интервале 300 – 650 К. Выявлены эндотермические превращения и проанализированы их термодинамические характеристики: интервал перехода, его температура, энтальпия и энтропия. Сделано предположение, что наблюдавшийся эндопереход обусловлен деполимеризацией кристаллов димеров и полимеров.

Введение

При воздействии высоких давлений и температур на фуллерит C_{60} образуются термодинамически метастабильные многочисленные углеродные фазы: кристаллические димеры $(C_{60})_2$, линейные (1D), плоские (2D) и пространственные (3D) полимеры C_{60} , а также разупорядоченные аморфные графитоподобные и алмазоподобные фазы [1-5], области существования которых показаны на p - T -диаграмме, приведенной, например, в работах [2, 3]. Продукты термобарической обработки фуллерита C_{60} , как правило, методом закалки под давлением удается сохранить

при нормальных условиях в виде метастабильных, но устойчивых сколь угодно долго при стандартном давлении и комнатной температуре состояний. Открытие новых кристаллических фаз углерода привлекает внимание ученых ведущих научных центров мира к изучению индивидуальных свойств таких фаз. Необходимо также заметить, что наиболее активно исследовались орторомбическая (O), тетрагональная (T) и ромбоэдрическая (R) фазы, представляющие собой упаковки линейных 1D и двух типов плоских 2D полимеров, образующихся в результате реакции [2+2] циклоприсоединения между двумя параллельно ориентированными C=C-связями соседних молекул C₆₀ [6].

Термодинамические свойства кристаллических полимерных фаз фуллерена C₆₀, такие, как теплоёмкость, энтальпия, энтропия и функция Гиббса, изучены методами высокоточной калориметрии в области 6 – 350 К и описаны, например, в работах [7, 8]. Возможные физические и химические превращения в области 260 – 350 К с использованием дифференциальных сканирующих калориметров рассмотрены, например, в [9, 10]. В результате выявлено, что при температурах выше 500 К имеет место эндотермический переход, обусловленный деполимеризацией кристаллов полимеров. Однако в этих работах приводятся лишь качественные картины температурных зависимостей теплоёмкости или оценочные данные о термодинамических характеристиках деполимеризации, требующих уточнения и критического анализа. Задача определения термодинамических характеристик кристаллических полимерных фаз C₆₀, а также их зависимостей от структуры соединений остаётся по-прежнему актуальной.

Цель работы – изучение температурной зависимости теплоёмкости кристаллических димеров (C₆₀)₂, полимерных орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз фуллерена C₆₀ в области 300 – 650 К, выявление эндотермического превращения (деполимеризации) при их нагревании и оценка термодинамических характеристик (температурного интервала перехода, температуры перехода, его энтальпии и энтропии); сравнение имеющихся в литературе данных с результатами, полученными в ходе проделанной работы.

Методика приготовления образцов

В качестве исходного материала для синтеза исследуемых образцов использовался мелкокристаллический двукратно субдимеризованный порошок фуллерита C_{60} (массовая доля C_{60} не менее 99,98 %) производства фирмы «Тегм» (USA) и Института металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород, Россия). Синтез образцов осуществлялся на аппаратах высокого давления «Максим» типа поршень – тороид и «Тороид». Конструкция аппаратуры и методика синтеза описаны в работах [3, 4]. Образцы димеризованных состояний ($ДС_1$, $ДС_2$) получены обработкой исходного C_{60} давлением 1,5 ГПа при температуре 423 К и 8 ГПа при 290 К в течение 10000 и 3600 с соответственно. Образцы кристаллических полимерных орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) фаз C_{60} синтезированы при 1,3 ГПа и 560 К; 3,5 ГПа и 960 К; 6 ГПа и 873 К (время изотермической выдержки 2000 с). Полимеризованные закалкой под давлением образцы извлекались из аппарата высокого давления и характеризовались затем методами рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии [3] и дилатометрии в случае образца $ДС_2$. Для дальнейших калориметрических исследований были отобраны образцы с максимальным содержанием основной фазы: ~95 мол.% для образцов O- и R-фаз C_{60} , ~60 мол.% для образца T-фазы (остальные ~40 мол.% для образца R-фазы), а также ~80 мол.% димера $(C_{60})_2$ в образце $ДС_1$ и ~90 мол.% димера $(C_{60})_2$ в $ДС_2$ (остальные ~20 и ~10 мол.% исходного C_{60} соответственно).

Аппаратура и методика измерений

Теплоёмкость C_p исследуемых веществ в области 300 – 700 К изучали с использованием дифференциального сканирующего калориметра, работающего по типу теплового моста. Конструкция калориметра и методика измерений теплоёмкости, температур и энтальпий превращений описаны в работе [11]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоёмкости эталонного образца меди. Вследствие малой массы образцов (~0,4 г каждый), загруженных в калориметрическую ампулу, погрешность измерений теплоёмкости составляла в среднем ± 3 %. Данные о теплоёмкости получали при средней скорости нагрева калориметра с веществом $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$. Эксперимен-

тальные значения теплоёмкости усредняли с использованием степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы отклонения их от усредняющей кривой не превышали ошибки измерений C_p .

Результаты и их обсуждение

Усредняющие кривые $C_p = f(T)$ исследуемых объектов приведены на рис. 1. Теплоёмкость рассчитана на 1 моль C_{60} . Видно, что на зависимости $C_p = f(T)$ всех изученных объектов проявляются эндотермические превращения в интервале температур 380 – 490 К в случае кристаллических димеров $(C_{60})_2$ и 400 – 550 К в случае О-, Т-, R-полимерных фаз C_{60} .

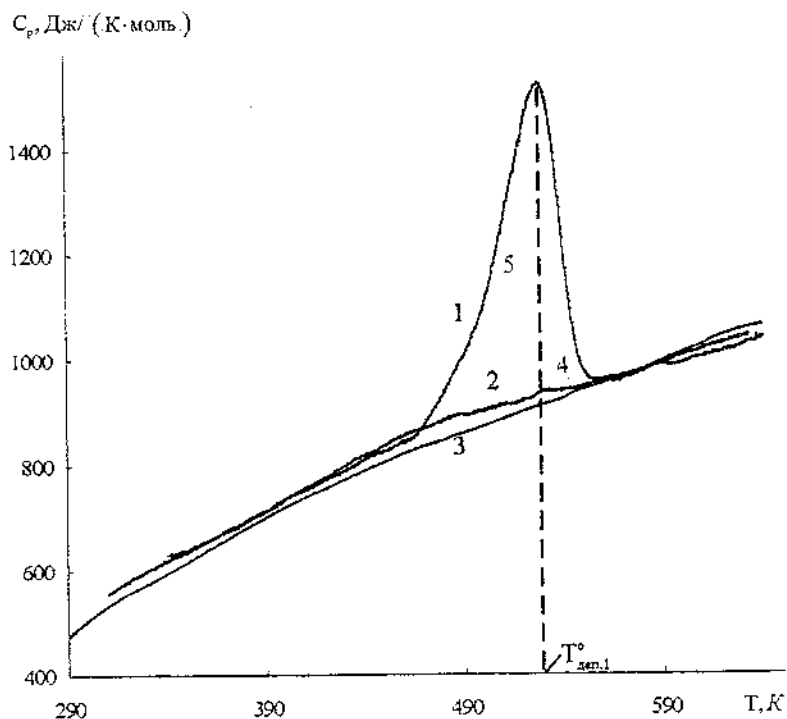


Рис. 1. Теплоёмкость кристаллических полимерных фаз: 1 – DC_1 ; 2 – DC_2 ; 3 – $1D(O)C_{60}$; 4 – $2D(R)C_{60}$; 5 – $2D(T)C_{60}$

При повторном измерении теплоёмкости веществ эндозффекты отсутствовали, а их теплоёмкости были близки к C_p исходного C_{60} . Различия теплоёмкостей изученных образцов после повторного измерения и исходного C_{60} [12] составляли в среднем приблизительно $\pm 3\%$, что находится в пределах погрешности измерения. Таким образом, указанные превращения являются необратимыми и обусловлены, по-видимому, деполимеризацией кристаллов димеров и полимеров C_{60} .

На рис. 2 приведены две серии измерений C_p для кристаллического димера $(C_{60})_2$ и в качестве сравнения – для исходного фуллерита C_{60} [12].

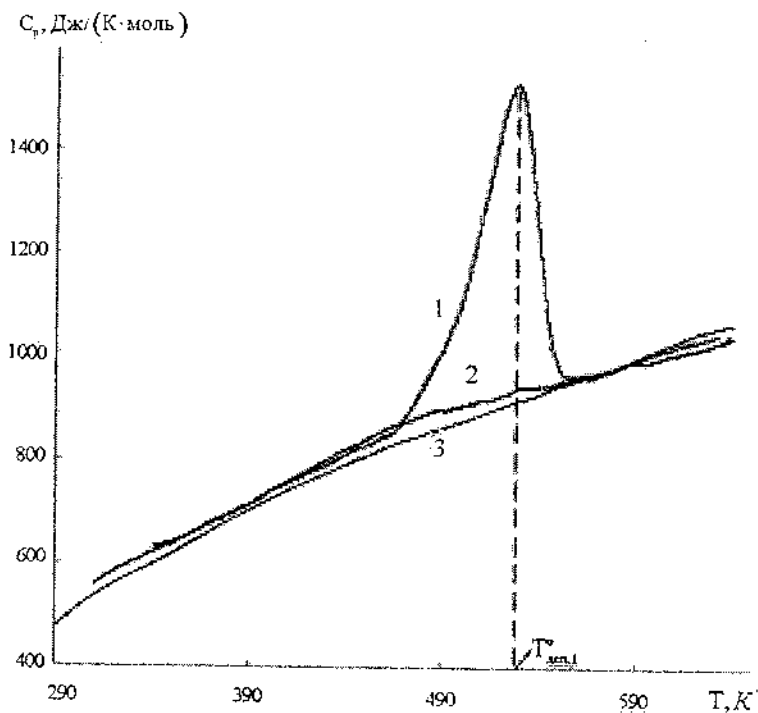


Рис. 2. Теплоёмкость кристаллической О-полимерной фазы C_{60} по данным первой (кривая 1), второй (кривая 2) серий измерений и исходного C_{60} [12] (кривая 3)

Температуры превращений (деполимеризации) $T_{\text{деп}}^{\circ}$ у образцов исследуемых веществ приняты соответствующими максимальному значению кажущейся теплоёмкости в интервале перехода; энтальпию перехода $\Delta H_{\text{деп}}^{\circ}$ вычисляли как разность энтальпий нагревания, рассчитанных численным интегрированием по температуре $C_p = f(T)$ и экспериментально определенной (соответствующей «нормальной» кривой). Аналогичным образом находили энтропию перехода $\Delta S_{\text{деп}}^{\circ}$, с той лишь разницей, что интегрировали в этом случае по $\ln(T)$. Термодинамические характеристики деполимеризации исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики деполимеризации кристаллических фаз $(C_{60})_n$

Фаза	Интервал перехода, К	$T_{\text{деп}}^{\circ}$, К	$\Delta H_{\text{деп}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{деп}}^{\circ}$, Дж/(моль·К)
ДС ₁	380 – 490	438 ± 0,5	8,65 ± 0,17	16,7 ± 0,4
ДС ₂	380 – 450	440 ± 0,5	1,26 ± 0,03	2,13 ± 0,15
О-фаза	450 – 500	529 ± 0,5	22,1 ± 0,4	42,7 ± 0,3
Т-фаза	490 – 550	526 ± 0,5	11,9 ± 0,2	19,1 ± 0,4
Р-фаза	490 – 540	518 ± 0,5	9,87 ± 0,21	18,7 ± 0,5

Как видно из таблицы, деполимеризация кристаллических димеров проходит примерно в одном и том же температурном интервале, так же как и деполимеризация кристаллических полимерных фаз C_{60} различной упаковки. Различия в термодинамических характеристиках необратимого эндотермического превращения обусловлены различной структурой соединений.

Авторы благодарят за финансовую поддержку INTAS (проект 00-807), РФФИ (проект 01-03-32061 и 02-03-06510) и Минпромнауки РФ.

Литература

1. Nunez-Peguerio M., Marques L., Hodeau J.-L., Berthoux O., Perroux M. Polymerized Fullerite Structures // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 74. P. 278–281.
2. Bashkin I. O., Rashchupkin V. I., Gurov A. F., Moravsky A. P., Rybchenko O. G., Kobelev N. P., Soifer Ya. M., Ponytovsky E. G. A new phase transition in the T - P diagram of C_{60} fullerite // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1994. Vol. 6. P. 7491–7498.
3. Davydov V. A., Kashevarova L. S., Rakhmanina A. V., Senyavin V. M., Seolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C_{60} // *Phys. Rev.* 2000. Vol. 61. P. 11936–11945.
4. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Popova S. V., Voloshin R. N., Antonov Yu. V., Lyapin S. G., Kluev Yu., Naletov A. M., Melnik N. N. Metastable crystalline and amorphous carbon phases obtained from fullerite C_{60} by high-pressure-high-temperature treatment // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56. P. 11465–11471.
5. Blank V. D., Buga S. G., Serebryanaya N. R., Dubitsky G. A., Sulyanov S. N., Popov M. Yu., Denisov V. N., Ivlev A. N., Mavriv B. N. Phase transformations in solid C_{60} at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerites // *Phys. Lett. A.* 1996. Vol. 220. P. 149–157.
6. Rao A. M., Zhou P., Wang K. A., Hager G. T., Holden J. M., Wang Y., Lee W. T., Be X. X., Eklund P. S., Cornett D. S., Duncan M. A., Amster I. J. Study of reaction [2+2] cycloaddition for molecules C_{60} // *Science.* 1993. Vol. 259. P. 955–962.
7. Inaba A., Matsuo T., Fransson A., Sundqvist B. Lattice vibrations and thermodynamic stability of polymerized C_{60} deduced from heat capacities // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 12226–12232.
8. Lebedev B. V., Zhogova K. B., Smirnova N. N., Brazhkin V. V., Lyapin A. G. Thermodynamic properties of 1D and 2D polymerized fullerite C_{60} between 0 and 340 K at standard pressure // *Thermochim. Acta.* 2000. Vol. 364. P. 23–33.
9. Sundqvist B., Fransson A., Inaba A., Meingast C., Nagel P., Pasler V., Renker B., Wagberg T. Physical properties of pressure polymerized C_{60} // *Annual Report of Microcalorimetry Research Center Faculty of Science, Osaka University.* 1998. Vol. 6. P. 705–720.

10. Iwasa Y., Tanoue K., Mitani T., Yagi T. Energetics of polymerized fullerenes // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. P. 16374–16377.
11. Kabo A. G., Diky V. V. Details of calibration of a scanning calorimeter of the triple heat bridge type // *Thermochim. Acta*. 2000. Vol. 347. P. 79–84.
12. Diky V. V., Zhura L. S., Kabo A. G., Markov V. Yu., Kabo G. J. High-temperature heat capacity of C₆₀ fullerene // *Fullerene science and technology*. 2001. Vol. 9. P. 543–551.

ENTHALPY AND TEMPERATURE OF DEPOLYMERISATION (C₆₀)_N

**A. G Kabo¹, A. V. Blokhin¹,
A. V. Markin², N. N. Smirnova², B. V. Lebedev²**

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus; kabo@bsu.by

²Institute of chemistry State University of Nijni Novgorod,
Nijni Novgorod, Russia; lebedevb@ichem.unn.runnet.ru

In an interval 300 – 650 K study of temperature dependences of a thermal capacity of crystal polymeric phases fullerene C₆₀ by differential scanning calorimeter. In the investigated area are revealed endothermic transformations and their thermodynamic characteristics are analysed: an interval of transition, its temperature, enthalpy and entropy.

**A NEW APPROACH TO ENCODING NANOTUBES
AND 6-NANORINGS**

**M. Yu. Kornilov¹, V. V. Plakhotnyk¹, O. V. Mikhailenko¹,
T. V. Ljubchuk¹, D. V. Reutov¹, S. D. Isaev²**

¹Kiev National Taras Shevchenko University,
Kiev, Ukraine, alexm@univ.kiev.ua

²«Kiev-Mohylyanskaya Academy» National University,
Kiev, Ukraine

The article deals with a new method for encoding carbon nanotubes and 6-nanorings. The method is based on selecting in each of them some special atom sequence named by us *invariant unit* (INUN). A new approach to encoding nanotubes is an intermediate result of this procedure. Each code of 6-nanoring is characterized by the set $(p; q; w; \chi; t; \alpha; \beta)$ of six numerical and one literal parameters where p and q are mutually prime integers, $p \geq q \geq 0$, w is any natural number, χ is a literal index of INUN chirality, t is a natural number, $t \geq 2$, α is any integer taken from the interval $[0; w - 1]$, β is any integer.

Fullerenes and nanotubes (NT) are two “modern” carbon allotropes in addition to two “classical” ones – diamond and graphite as well as discovered in 1962 carbyne. New allotropes have structures with closed surface consisting of sp^2 -hybridized carbon atoms. Toroidal carbon structures (nanorings, NRs) could be a consequent step to spherical fullerenes and cylindrical nanotubes. NRs as well as two above-mentioned allotropes have also closed aromatic surfaces. One of the authors of this communication first put forward an idea of carbon NRs formation in the article [1] that together with [2] also first dealt with the possibility of carbon NTs formation. Iijima [3] is known as a first who has obtained them experimentally. Using scan-

ning force and transmission electron microscopy the groups of Smalley [4] and Avouris [5] have lately detected the formation of carbon NRs when irradiating NTs by ultrasound. The manner of connecting the NT ends into a NR is still an unsolved problem.

Possible structures of toroidal carbon have been recently discussed in the literature. There are two types of principally different carbon NRs. The **first** type theoretically calculated by Dunlap [6] and examined by Japanese authors [7-9] includes tori the surface of which consists of penta-, hexa- and heptagonal rings (5,6,7-NR). The **second** type of NRs proposed by us [1] contains *only hexagons* (polyhex NR, 6-NR).

In the opinion of the authors [6-9], heptagonal rings are necessary in structures of 5,6,7-NRs for the formation of a negative curvature of torus surface inside a hole (Fig. 1,a). In our view, aromatic surfaces including exotic heptagons are unlikely to be formed. Until now heptagons have scarcely occurred being faults rather than normal components of fullerene and NT surfaces. 6-NRs are more likely to be formed presenting the toroidal carbon (Fig. 1,b). Really these NRs can be considered as closed onto oneself NTs composed, as well known, only of hexagonal rings.

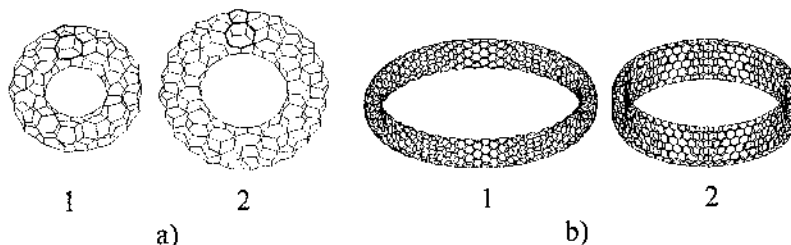


Fig. 1. C_{162} (1) and C_{216} (2) 5, 6, 7 - nanorings (a);
Zigzag C_{1280} (1) and armchair C_{1344} (2) 6-nanorings (b)

The possibility of 6-NR existence follows from the Euler theorem for tori

$$V + F - E = 0,$$

where V is the number of vertices, F is that of faces, E is that of edges. This means that, in contrast to fullerenes containing both hexagons and always 12 pentagons, 6-NRs can be constructed only by condensed hexagonal rings. The formation of 6-NRs could be

considered as a sequential bending of NTs, twisting them and connecting their ends.

Structures of 6-NRs were analysed in the articles of Kirbi [10] and John [11]. Iijima [3] proposed a scheme for encoding NTs that was widely used by other authors. In fact his scheme reconstructs the way of NT formation by bending of graphite macromolecules. To our mind, this approach has a certain methodological disadvantage because this mathematical description of NTs does not enable to be extended to encoding 6-NRs. We propose a new approach to encoding both NTs and 6-NRs as well as a new common procedure for their representing on the plane. Schlegel diagrams used for fullerenes are inconvenient for that purpose.

It can be demonstrated that numbers of hexagons on the small (n) and large (m) 6-NR cross-sections (see Fig. 2) are connected with numbers of C atoms (a), C-C bonds (b) and the total number of hexagons (h) on the 6-NR discrete surface by the following relationships: $h = nm$, $a = 2nm$, $b = 3nm$. Thus, a hexagon can be considered as a measure unit on the 6-NR surface.

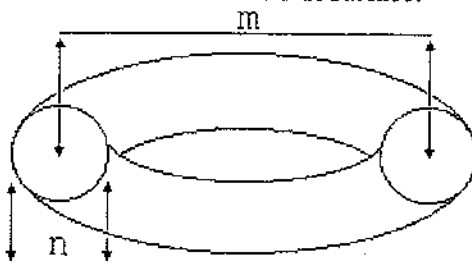


Fig. 2. A schematic representation of a torus

Optimizing structures of different 6-NRs showed that their molecules have more or less strained structures. Strain increases as m/n ratio decreases. Energies of carbon 6-NRs approach energies of corresponding NTs as m/n ratio increases. A small cross-section of an optimized 6-NR takes an oval shape (Fig. 1,b) that collapses the more the less m/n ratio is. This and some other peculiarities of optimized 6-NRs geometrical structure will be discussed in due course.

Really NTs have polymer-like structures while NRs can be considered as the corresponding oligomers. Similar to polymer and oligomer molecules NRs are composed of the same *invariant units* (INUNs) that are NT or NR *invariants*. The term *invariant* means

that each NT (or NR) defines the same INUN while different NTs or NRs define different INUNs. We found these INUNs and determined their codes.

In terms of graph theory INUN of an infinite 6-NT is a *necklace-shaped bicolour chain* consisting of an even number of beads (carbon atoms) (Fig. 3, 4).

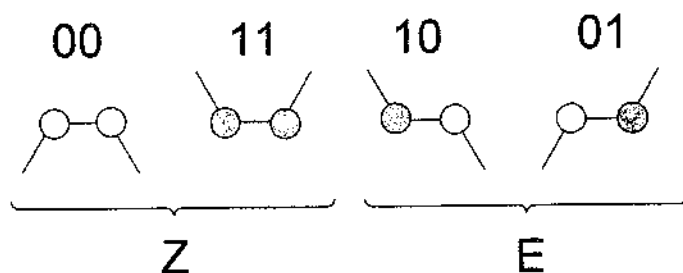


Fig. 3. Notations of beads

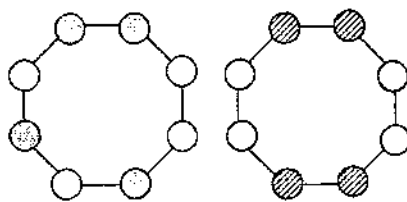


Fig. 4. Examples of INUN for 6-NT

Painting necklace vertices in two colours corresponds to two directions of C-C bonds connected with two adjacent atoms which are notated in chemical names by letters *Z* (*germ.* *zusammen*) and *E* (*germ.* *entgegen*) or prefixes *cis-* and *trans-*. In case of *Z* or *cis* two adjacent vertices are of the same colour, in case of *E* or *trans* they are differently coloured (Fig. 3). An example for a bicolour chain in the structure of a 6-network is represented in Fig. 5. The demands to the bicolour chain will be given below.

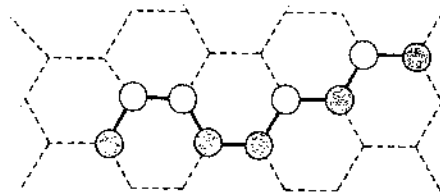


Fig. 5. A bicolour chain in a 6-network structure

In the images of a bicolour necklace the directions of connecting atoms bonds correspond not necessarily to the real directions in a 6-network since these directions are conditioned by the colours of graph vertices.

Before describing INUN we will give a definition for its component – a basic link (BL) which repeats in INUN a certain number of times. Each BL is characterized by two mutually prime integers p and q where $p \geq q \geq 0$ (in case of $q = 0$, p parameter can equal only 1 because of p and q mutual primality). BL have codes $(10)^p(01)^q$ where symbols 0 and 1 indicate alternation of bead colours. A BL is represented in Fig. 6.

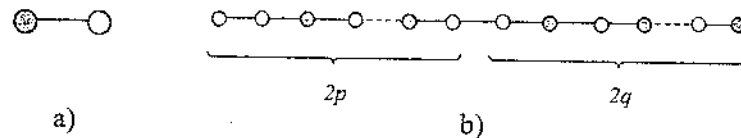


Fig. 6. Basic link at $q = 0$ (a); Basic link at $q > 0$ (b)

This means that BL is a chain consisting of $p + q$ white beads (symbol 0) and $p + q$ black beads (symbol 1). This chain begins always with a black bead. In case of $q = 0$ BL has only two beads: a white one and a black one (Fig. 6,a). In case of $q > 0$ bead colours alternate always except of the case when beads $2p$ and $2p + 1$ are white. In this case a chain ends with a black bead (see Fig. 6,b).

Each INUN is defined by three integers (p ; q ; w) where p and q are mutual prime integers, $p \geq q \geq 0$, $w \geq 1$; w is the number of BLs used for the formation of INUN. Thus, an N number of beads in INUN is $N = 2w(p + q)$.

INUN is formed according to the following rules:

- 1) BL is modelled for given p and q parameters;

- 2) the modelled BL repeats w times;
- 3) a chain is composed of the obtained BLs which is formed by sequential connecting the left end of one of non-connected BLs to the right end of a chain (we will designate such a chain as an *open INUN form*);
- 4) free ends of the obtained chain are connected into a cycle (*closed INUN form*) by one of the two possible ways. The result we will be notated by R or S letters: if after connection motion from the left INUN end to its right end forms a positively oriented circuit (counterclockwise circuit), then such a connection is notated by S letter; otherwise – by R letter. If the both movements give the same result, the connection is notated by RS symbol. It could be proved that the latter structure is possible only in cases $p = 1, q = 0$ and $p = q = 1$. In case of $p > 1$ each INUN has obligatory its chiral analogue, i. e. the corresponding enantiomer. It should be noted that letters R and S are taken from stereochemical notations of enantiomer configurations.

Thus, each INUN (and corresponding NT) is unambiguously defined by its code of three integers p, q, w and one literal chirality R, S or RS parameter defined above.

Fig. 7 represents examples for modelling some necklaces (INUN) and their codes. Fig. 8 gives all INUNs in case of $N = 12$. Table 1 enumerates codes of all possible INUNs in case of $N \leq 18$. This table can be easily continued for higher N .

It could be proved that the number of different INUNs containing a given number of N beads is in any case as follows

$$K_N = N/2.$$

This relationship follows also from Table 1.

Since the above mentioned algorithm for modelling NT by the given INUN defines a reciprocation between infinite NTs and INUNs this enables to find numbers of isomeric NTs for the given number N , that is for the given INUN length.

The reciprocation takes place between NT and INUN. This means that each INUN is generated by one and only one NT, each NT forming a certain INUN and different NTs forming different INUNs. Thus, the description of all INUNs as given above comprises really all the possible NTs.


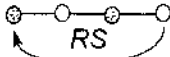
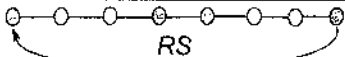
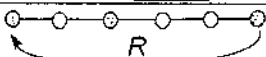

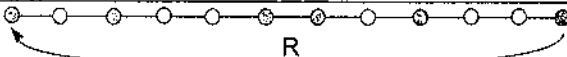
N	p	q	w	INUN
2	1	0	1	
4	1	0	2	
8	1	1	2	
6	2	1	1	
6	2	1	1	
12	2	1	2	

Fig. 7. Examples for modelling necklaces (INUN)

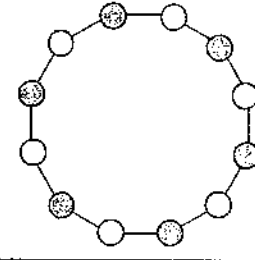
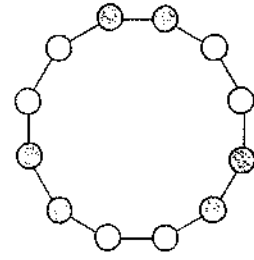
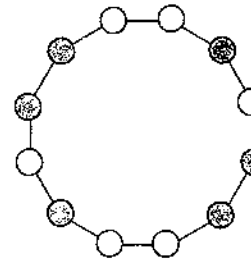
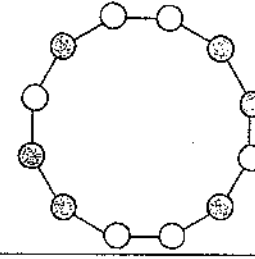
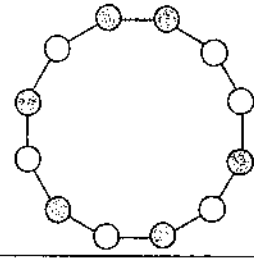
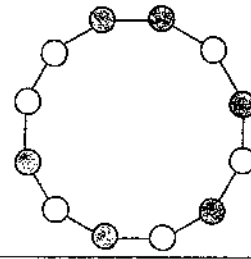
		
(1,0,6,RS)	(1,1,3,RS)	(2,1,2,R)
		
(2,1,2,S)	(5,1,1,R)	(5,1,1,S)

Fig. 8. Graphs and codes of possible necklaces (INUN) for $N=12$

Here is a way for modelling NT corresponding to a certain INUN:

- 1) take a certain number of identical open INUN forms: L_1, L_2, \dots, L_t ($t \geq 2$);
- 2) connect one by one L_i black form beads and L_{i+1} white form beads (at $i = 1, 2, \dots, t-1$). Begin connecting in each case with the first black bead and the first white one according to numbers from 1 to N given to beads by modelling INUN.

Table 1

List of parameters of all theoretically possible necklaces (INUNs) for $N \leq 18$

N	p	q	w	χ	N	p	q	w	χ	N	p	q	w	χ
2	1	0	1	RS	10	4	1	1	R or S	16	1	1	4	RS
4	1	0	2	RS	12	1	0	6	RS	16	3	1	2	R or S
4	1	1	1	RS	12	1	1	3	RS	16	5	3	1	R or S
6	1	0	3	RS	12	2	1	2	R or S	16	7	1	1	R or S
6	2	1	1	RS	12	5	1	1	R or S	18	1	0	9	RS
8	1	0	4	RS	14	1	0	7	RS	18	2	1	3	R or S
8	1	1	2	RS	14	4	3	1	R or S	18	5	4	1	R or S
8	3	1	1	R or S	14	5	2	1	R or S	18	7	2	1	R or S
10	1	0	5	RS	14	6	1	1	R or S	18	8	1	1	R or S
10	3	2	1	R or S	16	1	0	8	RS					

NT is formed by connecting all evolvable beads. After the ends of all open INUN forms are connected in such a way as by modelling INUN, a finite NT fragment is formed.

On basis of a necklace graph a fragment of NT evolvable can be represented in a form of condensed hexagons more conventional for chemists. The two opposite end rows (upper and lower rows of beads) of this form present an open form of INUN necklace. Fig. 9 shows fragments of some NTs.

Each 6-nanoring (NR) is defined by the set $(p; q; w; \chi; t; \alpha; \beta)$ of six numerical and one literal parameters. NR is modelled as follows:

- 1) INUN is constructed the code of which is $(p; q; w; \chi)$;
- 2) t INUNs are constructed that are identical to the obtained above;
- 3) NT is modelled from these INUNs according to the above mentioned rules;
- 4) thus obtained NT is closed onto itself after bending at an angle defined by α and β parameters; this angle is characterized by $\alpha + \beta w$ number where β is the number of total twists of one of NT ends (thus, β is any integer) and where α is any integer taken from the interval $[0; w - 1]$ which defines the twist of one of ends around the w -fold axis of the NT.

For example, in case of $\alpha = 0, \beta = 0$ NT ends are connected without twisting while at $\alpha = 0, \beta = 1$ NT ends are connected after a full turn of one of the ends around an axis of NT.

Here is another example (see Fig. 9, the next-to-last line). The set of parameters $(2, 1, 2, R, 3, 1, 0)$ corresponds to NR formed by NT consisting of 3 INUNs ($t = 3$). This image is defined by parameters $p = 2, q = 1, w = 2, \chi = R$. Before connecting the first and the third INUNs this NT must be twisted at a half-turn ($\alpha = 1, \beta = 0$) to form the mentioned NR. NRs which have just one of α or β parameters different from zero are chiral regardless of whether the INUNs are chiral or achiral. It should be noted that chirality conditioned by twisting can occur only in case of NRs and is not unlike NTs.

Fig. 9 represents diagrams for some evolvents of NTs with necklaces lengths from $N = 6$ (the lowest possible NT value) to $N = 16$. Necklaces codes and images of corresponding finite NTs are given for all diagrams. To make it sure, t is taken 3 for all structures.

Fig. 10 gives the evolvent of NT $(3; 2; 3; \chi)$ and the corresponding nanoring $C_{180}(3; 2; 3; \chi; 6; \alpha; \beta)$ with numerical notations of joints and explanations for code parameters meanings. In order to form NT of this evolvent its vertices notated by the same numbers 1 to 6 should be connected. Connecting the vertices of the obtained NT that are notated by the same numbers 7 to 21 results in NR formation.

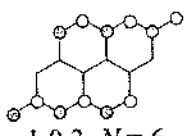
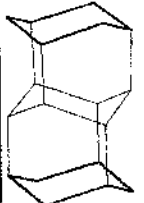
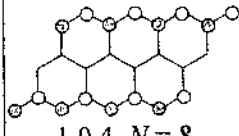
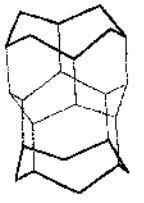
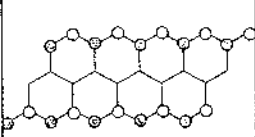

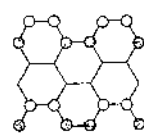
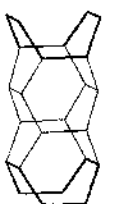
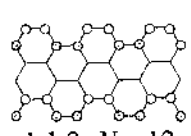
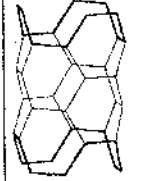
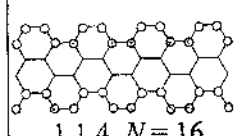

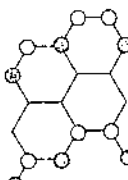
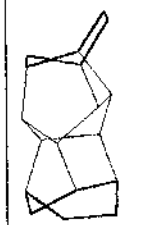
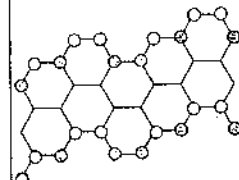
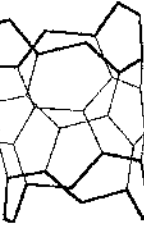
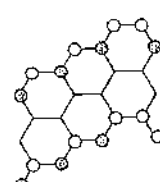
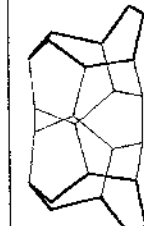
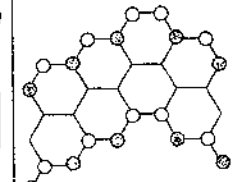

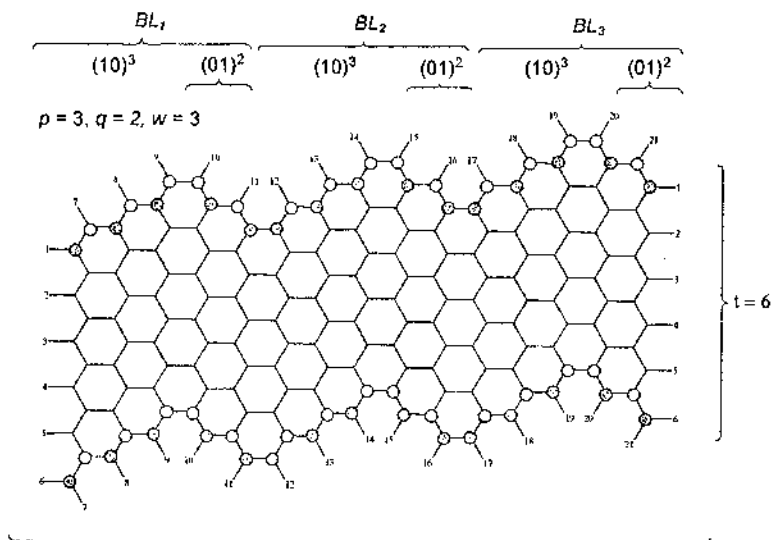
 $1,0,3, N=6$		 $1,0,4, N=8$	
 $1,0,5, N=10$		 $1,1,2, N=8$	
 $1,1,3, N=12$		 $1,1,4, N=16$	
 $2,1,1, N=8$		 $2,1,2, N=12$	
 $3,1,1, N=8$		 $3,2,1, N=10$	

Fig. 9. Diagrams of evolvents, codes and images of some NTs for $N = 6, 8-16$



Open form of INUN

Fig. 10. NT and NR evolvent for $N = 30$

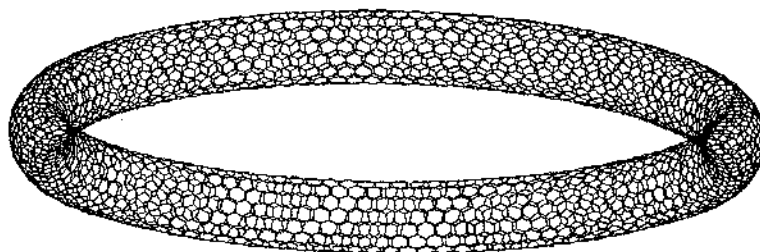


Fig. 11. Chiral C_{3840} 6-nanoring

Thus obtained NR only with difficulty if at all could be represented as a real chemical structure (the ratio $m/n \sim 0,5$ is very small), so at the end of this article we propose the C_{3840} image (Fig. 11) with the code $(3; 2; 3; R; 128; 0; 0)$ analogous to mentioned above.

This NR differs only by a much higher value of t parameter (128), i.e. by a greater number of unit links necessary for formation of a real 6-nanoring, here the ratio $m/n \sim 30$.

References

1. Kornilov M. Yu. Tubular Carbon is Wanted // *Khimiya i Zhizn'* (Chemistry and Life). 1985. № 8. P. 21–22
2. Kornilov M. Yu. About one type of condensed aromatic hydrocarbons // *Dopovidi Akad. Nauk USSR (Proc. Acad. Sci. UkrSSR)*, Series B. 1977. № 12. P. 1097–1100.
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
4. Liu J., Dai H., Hafner J. H., Colbert D. T., Smalley R. E., Tans S. J., Dekker C. Fullerene crop circles // *Nature*. 1997. Vol. 385. P. 780–781.
5. Martel R., Shea H. R., Avouris Ph. Ring formation in single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 103 (36). P. 7551–7556.
6. Dunlap B. I. Connecting carbon tubules // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 46, № 3. P. 1933–1936.
7. Itoh S., Ihara S., Kitakami J. Toroidal form of carbon C_{360} // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47, № 3. P. 1703–1704.
8. Ihara S., Itoh S., Kitakami J. Toroidal forms of graphitic carbon // *Ibid.* 1993. Vol. 47, № 19. P. 12908–12911.
9. Itoh S., Ihara S. Toroidal forms of graphitic carbon. II. Elongated tori // *Ibid.* 1993. Vol. 48. P. 8323–8328.
10. Kirby E. C., Pisanski T. Aspects of topology, genus and isomerism in closed 3-valent networks // *J. Mathem. Chem.* 1998. Vol. 23. P. 151–167.
11. John P. E. Kekulé count in toroidal hexagonal carbon cages // *Croat. Chem. Acta*. 1998. Vol. 71. P. 435–447.

НОВЫЙ ПОДХОД К КОДИРОВАНИЮ НАНОТРУБОК И 6-НАНОКОЛЕЦ

М. Ю. Корнилов¹, В. В. Плехотник¹, А. В. Михайленко¹,
Т. В. Любчук¹, Д. В. Реутов¹, С. Д. Исаев²

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина; alexm@univ.kiev.ua

²Национальный университет «Киево-Могилянская академия»,
Украина

Предлагается новый способ кодирования нанотрубок и 6-наноколец, состоящих из углеродных атомов. Способ основан на выделении в каждом из них некоторой специальной последовательности атомов, названной нами *инвариантной единицей* (ИНЕД). Новый способ кодирования нанотрубок является промежуточным результатом этой процедуры. Каждый код 6-нанокольца представляет собой упорядоченную последовательность шести числовых и одного буквенного параметра ($p; q; w; \chi; t; \alpha; \beta$), где p и q – взаимно простые целые числа, $p \geq q \geq 0$; w – любое натуральное число, χ – буквенный показатель хиральности ИНЕД, t – натуральное число, $t \geq 2$; α – любое целое число из промежутка $[0; w - 1]$, β – любое целое число.

**WETTABILITY, SURFACE ENERGY AND MECHANICAL
PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED
CLUSTER-ASSEMBLED CARBON FILMS**

L. Ostrovskaya¹, S. Dub¹, P. Milani², V. Ralchenko³

¹Institute for Superhard Materials, Kiev, Ukraine; pol@ism.kiev.ua

²University of Milan, Milan, Italy; Paolo.Milani@mi.infn.it

³General Physics Institute, Moscow, Russia; ralchenko@nsc.gpi.ru

In the present work, the wettability (by a sessile-drop technique) and the mechanical properties (by nanoindentation) of nanostructured (NS) carbon films produced by supersonic cluster beam deposition on PE, Si, Al substrates have been measured. To interpret the experimental wetting behavior of NS-carbon films, the character of which is determined by the morphology of the surface, its roughness, two approaches (the Fowkes method and the equation of state approach) for estimation of the surface energy of these films based on wettability data have been used.

Introduction

Nanostructured carbon is a new promising material for many applications [1]. To produce nanostructured carbon, clusters instead of atoms are used as building blocks. Therefore, nanostructured materials are intermediate between crystalline and amorphous solids showing properties common to both states. They also exhibit unique features due to their structure. Then, it is very interesting to study surface (capillary and mechanical) properties of these materials.

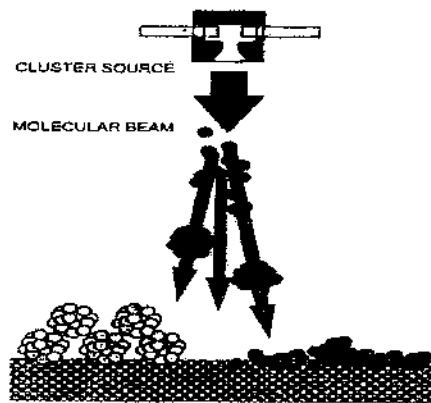
One of the approaches for evaluation of the solid surface properties based on the contact angle measurements [2] is the most popular at present as a rather simple in experimental realization yet

informative method. In case of carbon materials the contact angle measurements (the sessile-drop method) is used for calculation of the surface tension of thin plasma polymerized and doped diamond-like films [3], CVD [4] polycrystalline diamond films, analysis of adsorption processes on carbon surface in contact with different gases [5], evaluation of chemical nature of the surface functional groups and their variation in contact with various liquid media [6]. The method is sensitive to the crystallographic structure of the surface, as shown for variously-oriented diamond crystals [7]. In combination with other methods it allows one to obtain information about different types of atomic interaction at the interface.

Experimental details

Obtaining of ns-C films

Recently a technique of supersonic cluster beam deposition of carbon films was developed [1] that allows the high-rate synthesis of cluster-assembled films with hierarchial organization and properties controlled by mass and energy distribution of the clusters. The nanostructured carbon films (ns-C) were produced by deposition of carbon clusters in a supersonic beam on Si, Al and polyethylene (PE) substrates as described elsewhere. The cluster beam was generated in the microplasma source via ablation of a graphite target by confined He plasma. The ejected particles condense to form clusters, then the thermalized He-carbon flux expands through a nozzle into vacuum to form the supersonic beam colliding with the substrate. Typically a log-normal cluster mass distribution is obtained in the range of 0 – 1500 atoms/cluster, with maximum around 400 atoms/clusters, and average size of 950 atoms/cluster. Using a special nozzle configuration (focusing nozzle) the well collimated beam with smaller clusters could also be obtained. As the kinetic energy of the clusters is below 0,2 eV, no fragmentation of clusters occurs upon impact on the surface (Fig. 1).



$$\kappa = \frac{E_{kin}}{E_b}$$

- $\kappa \gg 1$ \longrightarrow fragmentation - amorphous film
 $\kappa \ll 1$ \longrightarrow cluster assembling

Fig. 1. Schematic representation of the deposition of clusters with various kinetic energies onto a substrate. Clusters with a high kinetic energy (E_{kin}) disintegrate and produce an amorphous carbon film, while clusters with a low kinetic energy (much less than the bonding energy E_b of atoms) produce a film of a cluster structure

Wetting measurements of ns-C films

The wettability of the ns-carbon films under normal conditions has been examined by the sessile drop method. Two liquids of different polarities have been chosen: double-distilled water, for which the dipole moment is $\mu = 1,84$ D, and glycerine with $\mu = 0,28$ D. The liquids used do not react with carbon. The wettability in contact systems of this type is due to van der Waals forces solely and is defined by the presence of unsaturated valences of surface carbon atoms. The drop of 0,8 – 1 mm diameter was released from a tip of syringe on a fresh surface. The advancing and receding contact angles on the left and on the right of each drop were meas-

ured at 20 ± 1 °C with a goniometer microscope system and the mean value was calculated. The measurements were repeated several times to take into account a possible change of the angle with time. The mean values of wetting angles have been found in three different locations on each sample and have been taken for the calculation of the surface energy. The precision of the contact angle measurements was within $\pm 2^\circ$.

Mechanical measurements of ns-C films

The nanohardness tests of nanostructured (NS) carbon films produced by supersonic cluster beam deposition have been carried out using a Nano Indenter-II nanohardness tester (MTS Systems, Oak Ridge, USA) using Berkovich indenter. The dependence of an indenter displacement on the load has been registered with the resolution of 0,16 nm and a load of 0,3 μ N, the indent depth being 50 nm. The accuracy of measurements of the indent depth and of indentation load were $\pm 0,04$ nm and ± 75 nN, respectively.

Surface energy of ns-C films

For estimation of ns-C films surface energy Fowkes equations [8]:

$$2[(\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p)^{1/2} + (\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d)^{1/2}] = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta), \quad (1)$$

where γ_{lv}^p , γ_{lv}^d , γ_{sv}^p , γ_{sv}^d are polar and dispersed components of the liquid and solid phases, respectively; and equation of state approach [9]:

$$\cos \theta = -1 + 2 (\gamma_{sv}/\gamma_{lv})^{1/2} [1 - \beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2] \quad (2)$$

have been used.

The contact angle for a given solid depends only on the liquid surface tension γ_{lv} , and not directly on the intermolecular forces, de-

termining γ_{lv} and γ_{sv} (a modified Berthelot's rule); $\beta = 0,0001057 \text{ (m}^2/\text{mJ)}^2$ is used.

Characterization of ns-C films

MicroRaman spectra (Fig. 2, a) were recorded in a backscattering geometry with a ISA S3000 triple monochromator (instrument resolution 2 cm^{-1} , 488 nm wavelength excitation line of an Ar^+ laser).

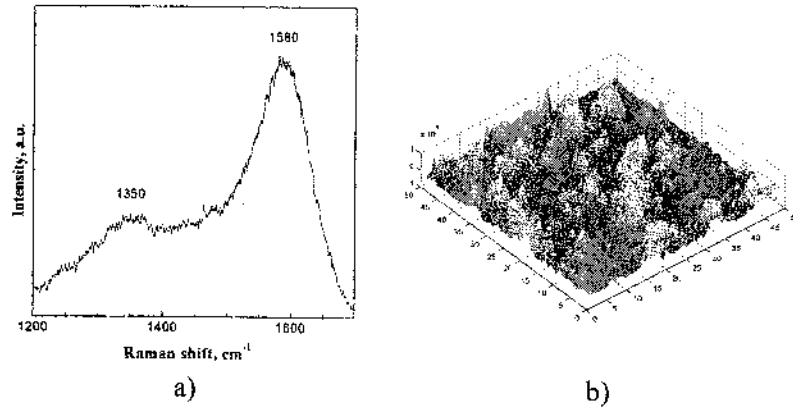


Fig. 2. Raman spectrum (a) and AFM surface topography (b) of ns-C clustered carbon film on silicon

Two peaks at 1350 and 1580 cm^{-1} in Raman spectrum revealed glassy carbon in the analyzed sample. In principle, the cluster (grain) size could be deduced from the ratio of integral intensities of D-peak at 1350 cm^{-1} and G-peak at 1580 cm^{-1} . For this aim the spectrum should be deconvoluted to single peaks. However, besides those two well known peaks a third peak presents between them, that makes the quantitative estimate of grain size more problematic. The surface morphology (Fig. 2,b), surface roughness and thickness of the films were determined with an Atomic Force Microscope (Digital Nanoscope IIIA). The film thickness varied from $0,1$ to $20 \text{ }\mu\text{m}$, while the roughness was in the range of $25 - 750 \text{ nm}$.

Results

Table 1 shows the polar and dispersed components of free surface energy and wettability of nanostructured carbon film. For comparison, the Ogarev data on wettability of natural monocrystalline graphite [10] and of fullerene film of 100 nm thickness on Si substrate are also given. The contact angle (74° for water) is close to that observed on graphite and C_{60} films. The equation of state approach gives more logical results: the bigger wetting angle, the smaller surface energy. Then, this method is preferable for calculation of film surface energy.

Table 1

Contact angle θ , full surface energy γ , its polar γ^p and dispersed γ^d components for ns-C film, C_{60} and graphite under wetting with water and glycerol

Sample	Wetting angle θ , deg.		γ , mJ/m ² eq. (1)			γ , mJ/m ² eq. (2)
	Water	Glycerol	γ^d	γ^p	$\gamma^d + \gamma^p$	
HOPG (basal plane)	85 [10]	65	45	1	46	31,7 ^a
Graphite (basal plane)	86° ± 2	[10]	[10]	[10]	[11]	
C_{60} film	80 ± 2	71 ± 2	18,3	10,4	28,7	35,5 ^a 34,8 ^b
ns-C	74 ± 2	65 ± 2	19,3	13,5	32,8	39,2 ^a 38,2 ^b

^a Water; ^b glycerol.

Mechanical tests have shown (Fig. 3) that a hardness of the film is about 0,4 GPa and elastic modulus is about 5 GPa, typical for polymers [12]. This differs not so much from Young modulus of ~9 GPa measured by Brillouin scattering technique for similar sam-

ples [13]. The diagram of indentation is very similar to those for polymers, i.e. for NS carbon films, the value of elastic recovery of the indent depth is the same as for polymers. In addition, at reloading of the indenter, the formation of a wide hysteresis loop is observed. In this case the loop width decreases with the loading rate, which is also typical of polymers. The surface energy of ns-C films (see Table) from the measured wettability ($32,8 \text{ mJ/m}^2$) is about the same as that for polymers (e.g. the γ value for polystyrene is $29,7 \text{ mJ/m}^2$ [9]).

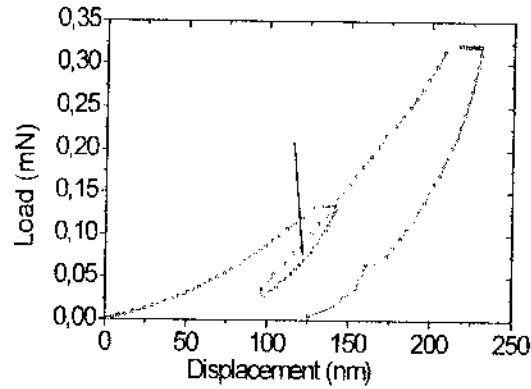


Fig. 3. Load-displacement curve for a ns-carbon film. The formation of a hysteresis loop is typical for polymeric materials and is due to their viscoelastic behavior at deformation

Conclusions

1. The wettability of nanostructured cluster-assembled carbon films of $0,1 - 20 \mu\text{m}$ with water was investigated by measuring the contact angle using the sessile drop method. The contact angle is found to increase from 66° to 86° with increase in the film thickness and roughness.
2. The surface energy of a ns-C film was evaluated from the measured wetting angles based on Fowkes approach using the liquids of different polarities, water and glycerine. This method gives the

γ values 32,8 mJ/m². Also the equation of state, which allows the evaluation of γ using only one liquid, was applied to give the surface energy of the ns-C films examined in the range of 32,4 – 44,2 mJ/m². This approach gives more logical results and nice calculation.

3. The ns-C films are mostly sp² bonded materials like graphite, but its wettability can be strongly changed due to surface morphology which is sensitive to deposition conditions.
4. Mechanical tests have shown that a hardness of the film is about 0,4 GPa and elastic modulus is about 5 GPa, typical for polymers. The diagram of indentation is similar to those for polymers, i.e. for ns-C films, the value of elastic recovery of the indent depth is the same as for polymers. In addition, at reloading of the indenter, the formation of a wide hysteresis loop is observed. In this case the loop width decreases with the loading rate, which is also typical for polymers. The surface energy of ns-C films from the measured wettability is about the same as that for polymers (e. g. the γ value for polystyrene is 29,7 mJ/m²).
5. Then, contact angles measurements (wettability) allows to obtain information about solid surface structure. This property could be exploited for the surface engineering control in use of nanostructured clustered-assembled coatings in medicine, electrochemistry, electronics and tribology.

References

1. Milani P., Piseri P., Barborini E., Lenardi C., Castelnovo C. Cluster assembling of nanostructured carbon // Nanostructured carbon for advanced applications. Dordrecht: Kluwer, 2001. P. 53–70.
2. Adamson A. W. Physical Chemistry of Surface. Wiley: New York, 1990. 298 p.
3. Grischke M., Hieke A., Morgenweck F., Dimigen H. Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen // Diamond Relat. Mater. 1998. Vol. 7. P. 454–458.

4. Perevertailo V., Ostrovskaya L., Ralchenko V., Dementjev A. Evaluation of diamond film surface energy // Proc. 12th Int. Symp. on Thin Films in Electronics (Kharkov, Ukraine, 27–30 April, 2001). 2001. P. 128–132.
5. Taushkanova O. G., Smirnov E. P., Novozhenets A. A. Adsorption and wetting angles for water on carbon materials // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 1993. Vol. 67, No. 4. P. 742–747.
6. Novikov N. V., Khandozhko S. I., Perevertailo V. M., Ostrovskaya L. Yu., Loginova O. B., Gontar A. G. The wettability of a-C:H films by solutions of different physicochemical compositions // Diamond Relat. Mater. 1998. Vol. 7. P. 1263–1266.
7. Perevertailo V. M., Ivakhnenko S. A., Ostrovskaya L. Yu., Loginova O. B. Relation between interfacial energy anisotropy and the diamond crystal habit // Proc. 2nd Int. Conf. on High-Temperature Capillarity (Cracow, Poland. 29 June – 2 July, 1997). P. 234–239.
8. Fowkes F. M. Chemistry and Physics of Interfaces // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 1–12.
9. Kwok D. Y., Neumann A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation // Advances in Colloid and Interface Science. 1999. Vol. 81. P. 167–249.
10. Ogarev V. A. Wettability of graphite and vitrified carbon surfaces // Kolloidnyi Zhurnal. 1978. Vol. 40, No. 1. P. 153–156.
11. Ostrovskaya L. Yu., Perevertailo V. M., Ralchenko V. G., Dementiev A. P., Loginova O. B. Wetting of diamond films: effect of surface hydrogenation and oxidation // J. Superhard Mater. 2001. Vol. 1. P. 62–73.
12. Talyzin A., Dubrovinsky L., Oden M., Jansson U. Superhard and superlastic films of polymeric C₆₀ // Diamond Relat. Mater. 2001. Vol. 10. P. 2044–2048.
13. Bottani C. E., Ferrari A. C., LiBassi A., Milani P., Piseri P. // Europhys. Lett. 1998. Vol. 42. P. 431–436.

**СМАЧИВАЕМОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КЛАСТЕРНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК**

Л. Ю. Островская¹, С. А. Дуб¹, П. Милани², В. Г. Ральченко³

¹Институт сверхтвёрдых материалов, Киев,
Украина; pol@ism.kiev.ua

²Миланский университет, Милан, Италия;
Paolo.Milani@mi.infn.it

³Институт общей физики, Москва, Россия;
ralchenko@nsc.gpi.ru

Методом покоящейся капли изучалась смачиваемость водой и глицерином наноструктурированных кластерных углеродных плёнок толщиной 0,1 – 20 мкм. Установлено увеличение контактного угла смачивания водой при увеличении толщины и шероховатости плёнки.

Для оценки значения поверхностной энергии плёнок с применением углов смачивания использовались два метода расчёта: по уравнению Фоукса (смачивание жидкостями различной полярности) и по уравнению состояния (только одна жидкость для смачивания). Установлено, что поверхность кластерных углеродных плёнок низкоэнергетична (32,4 – 44,2 мДж/м²). Механические испытания показали, что по твёрдости (~0,4 ГПа) и модулю упругости (~ 5 ГПа) кластерные плёнки близки к полимерам.

ВОЗМОЖНОЕ НАЧАЛО “ПУТИ ФУЛЛЕРЕНА”

Н. А. Поклонский, Е. Ф. Кисляков, О. Н. Бубель, С. А. Вырко

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;
poklonski@bsu.by

Анализируются начальные стадии образования фуллеренов в углеродной плазме. На основе компьютерного моделирования и известных экспериментальных данных предлагается простая модель образования малых фуллеренов, с которых начинается механизм, получивший в литературе название “путь фуллерена”. Показано, что предложенный нами механизм образования малых фуллеренов и зародышей нанотрубок допустим термодинамически и согласуется с основными известными экспериментальными данными.

Общепринятым механизмом образования фуллеренов в настоящее время считается “путь фуллерена” [1]. В то же время модель образования углеродных нанотрубок до сих пор еще недостаточно развита. Согласно модели “путь фуллерена”, углеродные кластеры C_n становятся фуллеренами при $n = 30 - 40$, и дальнейший рост фуллерена осуществляется за счёт вставок C_2 . Однако проблема начала пути (т. е. рост кластеров при $n < 30$) остаётся нерешённой [2]. Экспериментально и теоретически доказано, что кластеры C_n существуют в форме цепочек при $n < 10$ и в форме колец при $n \geq 10$ [3]. Как и где кольца становятся фуллеренами, не известно.

Цель работы – прояснить вопрос об образовании малых фуллеренов. В процессе исследования использовался метод компьютерного моделирования, результаты которого сравнивались с существующими экспериментальными данными.

Большинство экспериментальных масс-спектров углеродной плазмы имеет интенсивные пики в области $n = 10$. Это ка-

ественно согласуется с теоретически известной высокой стабильностью дважды ароматического кольца C_{10} [3, 4]. Поэтому C_{10} нами рассматривается как главный строительный блок в процессе образования фуллеренов и нанотрубок.

Предлагаемый путь схематически показан на рис. 1.

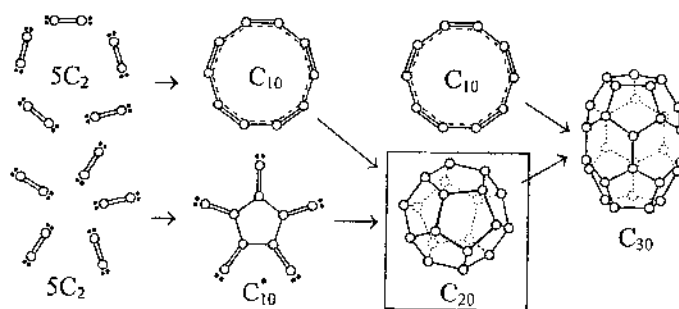


Рис. 1. Путь от C_2 до C_{30} - начало "пути фуллерена"

Видно, что, начиная с кольца C_{10} , необходимы только два сравнительно простых шага для построения фуллерена C_{30} . Реакция происходит путём слияния кластеров с $n = 10$ (C_{10} и C_{10}^*). Вероятность присоединения кольца C_{10} к карбододекаэдру C_{20} велика (рис. 3). Этим объясняется отсутствие углеродных кластеров с n от 20 до 30 («запрещённая зона» [5]). Последующее добавление колец C_{10} к баррелену C_{30} рассматривалось нами в [6].

В работе [7] измерялись масс-спектры углеродных кластеров на ранних стадиях образования фуллеренов. На рис. 2 видны интенсивные пики для C_{10n} ($n = 1, 2, \dots, 7$), что согласуется с предлагаемым механизмом.

В рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей РМЗ [8] нами выполнены расчеты всех реакций, показанных на рис. 1. Энергетика этих реакций представлена в табл. 1. Как следует из таблицы, все этапы пути энергетически допустимы.

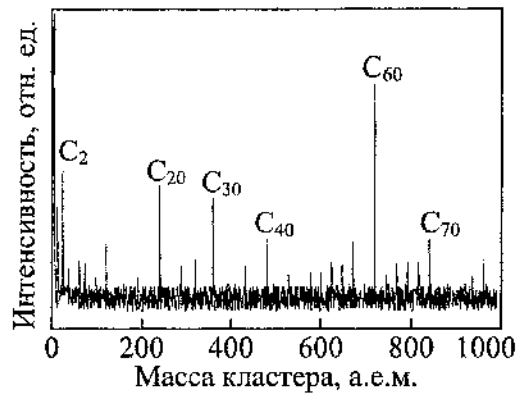


Рис. 2. Масс-спектр углеродной плазмы на ранних стадиях образования фуллеренов [7]

Таблица 1

Тепловой эффект реакции

Реакция	ΔH , эВ
1. $5C_2 \rightarrow C_{10}$	-39,7
2. $5C_2 \rightarrow C_{10}^*$	-30,3
3. $2C_{10} \rightarrow C_{20}$	-0,097
4. $2C_{10}^* \rightarrow C_{20}$	-18,9
5. $C_{10} + C_{10}^* \rightarrow C_{20}$	-9,49
6. $C_{20} + C_{10} \rightarrow C_{30}$	-11,2
7. $C_{20} + C_{10}^* \rightarrow C_{30}$	-20,6
8. $C_{10} + C_{10}^{2+} \rightarrow C_{20}^{2+}$	-1,94
9. $C_{10} + C_{10}^{*2+} \rightarrow C_{20}^{2+}$	-10,9
10. $C_{10}^{2+} + C_{10}^* \rightarrow C_{20}^{2+}$	-11,3

Примечание. Знак «минус» соответствует выделению энергии.

Температурные зависимости изменения энергии Гиббса ΔG в реакциях показаны на рис. 3. В представляющей интерес температурной области ΔG отрицательно на всех этапах. Критической точкой этого пути является образование карбододекаэдра (реакция 3, см. табл.1 и рис. 3). Данная молекула рассматривалась ранее в работах [9, 10]. Согласно нашим расчетам (рис. 3), карбододекаэдр может быть образован (реакция 5) путем слияния полиацетиленового кольца C_{10} и изомера C_{10}^* (рис. 1). Такая реакция возможна в диапазоне температур $T < T_0 = 2300$ К. T_0 совпадает с экспериментальным значением температуры плазмы, при которой происходит образование фуллеренов [11]. Нами рассчитаны также реакции с дважды заряженными катионами (см. табл.1 и рис. 3) для критического этапа пути (образование карбододекаэдра). В этом случае температурный диапазон, в котором возможна реакция 5, увеличивается и становится возможным слияние кластеров C_{10} в их основном состоянии (полиацетиленовые кольца) при температурах ниже 500 К. Роль зарядов в процессе образования фуллеренов обсуждалась также в [6, 9, 11].

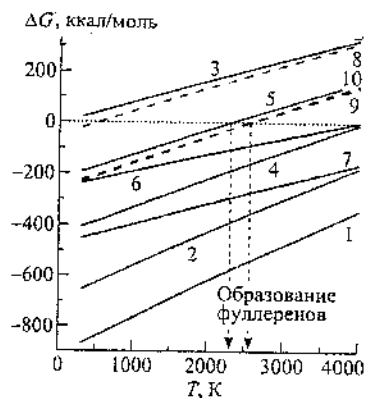


Рис. 3. Температурные зависимости изменений энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в реакциях 1-10 (табл.1). Штриховые линии — реакции с заряженными кластерами

Итак, нами предложен сравнительно простой механизм образования фуллеренов и нанотрубок, который не противоречит термодинамике и согласуется с основными экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках заданий ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии».

Литература

1. 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* / Eds. G. S. Hammond, V. J. Kuck. Washington, DC: ACS, 1991. P. 1–23.
2. Manolopoulos D. E., Fowler P. W. Downhill on the fullerene road: a mechanism for the fullerene formation of C_{60} // *The chemical physics of fullerenes: 10 (and 5) years later* / Ed. W. Andreoni. Dordrecht: Kluwer, 1996. P. 51–70.
3. Martin J. M. L., El-Yazal J., François J.-P. Structure and vibrational spectra of carbon clusters C_n ($n = 2–10, 12, 14, 16, 18$) using density functional theory including exact exchange contributions // *Chem. Phys. Lett.* 1995. Vol. 242, No. 6. P. 570–579.
4. Liang C., Schaefer H.F. Carbon clusters: the structure of C_{10} studied with configuration interaction methods // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93, No. 12. P. 8844–8849.
5. Curl R. F. On the formation of the fullerenes // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1993. Vol. 343, No. 1667. P. 19–32.
6. Electronic structure of C_{20+10n} barrelenes and their ions / N. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, O. N. Bubel', S. A. Vyrko // *6th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters* (St.-Petersburg, June 30–July 4, 2003). St.-Petersburg: Ioffe Physicotechnical Institute, 2003. P. 269.
7. Chhowalla M., Munindrasa A. I., Amaratunga G. A. J. Fullerene and nanoparticle formation in carbon cathodic arc deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70, No. 24. P. 3233–3235.
8. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods // *J. Comp. Chem.* 1989. Vol. 10, No. 2. P. 209–264.

9. Поклонский Н. А., Кисляков Е. Ф., Бубель О. Н., Вyrко С. А. Кулоновская дисторсия карбододекаэдра C_{20}^{2+} // ЖПС. 2002. Т. 69, № 3. С. 283–286.
10. Prinzbach H., Weiler A., Landenberger P., et al. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene C_{20} // Nature. 2000. Vol. 407, No. 6800. P. 60–63.
11. Churilov G. N., Novikov P. V., Tarabanko V. E., et al. On the mechanism of fullerene formation in a carbon plasma // Carbon. 2002. Vol. 40, No. 6. P. 891–896.

**ON A POSSIBLE MODEL
OF THE “FULLERENE ROAD” BEGINNING**

N. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, O. N. Bubel', S. A. Vyrko

Belarusian State University, Minsk, Belarus; poklonski@bsu.by

On the basis of computer simulations and experimental data analysis a simple mechanism of the initial growth stages of fullerenes and nanotubes in the carbon plasma has been proposed. It was shown, that this mechanism is thermodynamically acceptable and agrees with the main experimental data.

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ГИДРОФУЛЛЕРЕНОВ**

В. А. Помогаев

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова, Томск, Россия; varom@ngs.ru

Стандартным квантово-химическим методом рассчитаны спектрально-люминесцентные характеристики фуллерена C₆₀. На основе метода молекулярного электростатического потенциала проанализированы вероятности образования гидрофуллеренов.

Полиэдрические молекулы, состоящие только из атомов углерода, или карбофуллерены, подвергаются интенсивному экспериментальному и теоретическому изучению во всем мире. Они обладают рядом уникальных электрофизических, оптических, химических и механических свойств [1, 2]. Наиболее доступным, изучаемым и применяемым является фуллерен C₆₀ (карбо-*s*-икосаэдр), представленный на рис. 1, и его всевозможные модификации. В молекуле C₆₀ имеются два типа связей: двойные связи на границах между гексагонами, которые обеспечивают разнообразные реакции присоединения, и простые связи между гексагоном и пентагоном. Одна из известных реакций с участием C₆₀ – присоединение атомов водорода. Фуллерены C₆₀ образуют с водородом ряд соединений с общей формулой C₆₀H_x (гидрофуллерены), где *x* – количество присоединяемых водородов [3, 4]. При наличии 30 двойных связей C₆₀ теоретически может присоединить до 60 атомов водорода. Интерес к гидридам обусловлен тем, что их образование, согласно имеющимся в литературе сведениям, может быть обратимым

процессом, поэтому фуллерены следует рассматривать как перспективный материал для создания перезаряжаемых гальванических элементов, в том числе в топливных элементах электромобилей. Относительная лёгкость получения гидридов делает их доступными для производства в промышленных масштабах. Кроме того, гидрид фуллеренов является новым материалом, и его собственные физические свойства мало изучены [6].

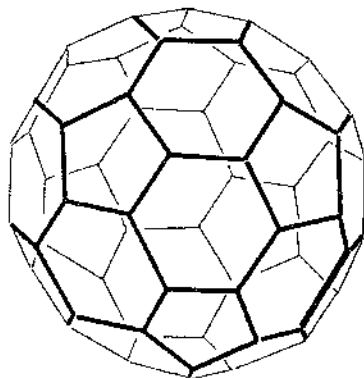


Рис. 1. Структура C_{60}

Для более полного понимания протекающих процессов в известных фуллереновых структурах и создания новых соединений с заданными свойствами необходимо применение теоретических методов расчёта их характеристик. Совпадение расчетных и экспериментальных спектрально-люминесцентных параметров системы позволяет с определенной долей вероятности говорить о свойствах исследуемых структур. Поэтому весьма важно установить правильное расположение возбужденных электронных состояний и оценить вероятности фотофизических процессов в молекуле.

В отделе фотоники СФТИ разработан и на протяжении многих лет хорошо зарекомендовал себя пакет квантово-химических программ, позволяющий рассчитывать спектральные, фотофизические и фотохимические характеристики многоатомных органических соединений и молекулярных комплексов.

сов [7]. В основе применяемого подхода лежит решение уравнения Хартри-Фока-Рутана методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией. Квантово-химическая методика исследования была применена и к C_{60} , несмотря на то что к фуллеренам существует неоднозначное отношение как к ароматическим молекулам. Поскольку фуллерены состоят только из углеродов, то должны рассматриваться неорганической химией по квантово-химическим критериям; ряд известных свойств фуллеренов указывает на их ароматичность – длины связей близки к ароматическим, поглощение света идет на сравнительно больших длинах волн, наличие замкнутой электронной оболочки, подвижных электронов p -системы (аналог π -системы) и системы сопряженных двойных связей.

Экспериментально получены полосы поглощения фуллеренов, длины волн которых хорошо совпадают с расчетом (табл.1).

Таблица 1

Абсорбционные полосы

Полосы поглощения	Эксперимент	Расчёт
1	330 – 335 нм	339,1 нм ($f = 0,037$)
2	257 – 265 нм	269,0 нм ($f = 0,510$)
3	205 – 211 нм	-

Флуоресценция фуллеренов имеет чрезвычайно малую интенсивность. Для обнаружения или усиления флуоресцентного излучения C_{60} применяются разные методы (помещение фуллеренов в различные среды, охлаждение, лазерное возбуждение). В табл. 2 указаны некоторые из них.

Таблица 2

Длина волны флуоресценции фуллеренов при различных условиях возбуждения

Условия возбуждения	λ_{max} , нм
Пористый кремний, лазер с $\lambda=514,5$ нм	620
Продукты озодиза	685
Кристаллическая матрица при 2 К	655
Газовая фаза	558
Расчёт	654,1

Важным этапом в исследовании многоатомной молекулы является выбор ее геометрической структуры (длин связей, валентных и торсионных углов). В результате теоретических и экспериментальных исследований структуры C_{60} [4, 5] получены следующие данные по длинам связей: одиночные – 1,450 – 1,456 Å, двойные – 1,391 – 1,401 Å. Расчёты электронных состояний C_{60} с такими длинами связей дают близкие, но не совсем удовлетворительные значения энергий состояний по сравнению с экспериментальными данными. В конечных расчетах применялись усреднённые длины связей, использующиеся при моделировании структуры бензольных колец – 1,4 Å. Результаты расчёта электронных уровней представлены на рис. 2, а сравнение их энергий с экспериментальными данными – в табл. 1 и 2. Рассчитаны время жизни состояния S_1 – 0,8 нс и потенциал ионизации – 6,9 эВ. По экспериментальным данным – 1,2 – 1,3 нс и 7,5 эВ.

Гидрированные производные C_{60} синтезируются химическими, электрохимическими и каталитическими методами. Получены высокие уровни водородного присоединения ($C_{60}H_{36}$ и $C_{70}H_{46}$) в газовой фазе путем каталитической реакции. При повышении давления водородного газа (H_2), по предположению авторов [5], в электрохимической ячейке должны образовываться гидрофуллерены с большим количеством присоединенных водородов, вплоть до $C_{60}H_{60}$. Согласно [8], все попытки полу-

чить $C_{60}H_{60}$ неудачны, поскольку соединение неустойчиво из-за огромной энергии напряжения, которая возникает при образовании 20 плоских циклогексановых колец и множества экранирующих Н-Н взаимодействий. Гидрофуллерены распадаются при облучении электронами в вакууме (10^{-8} Па).

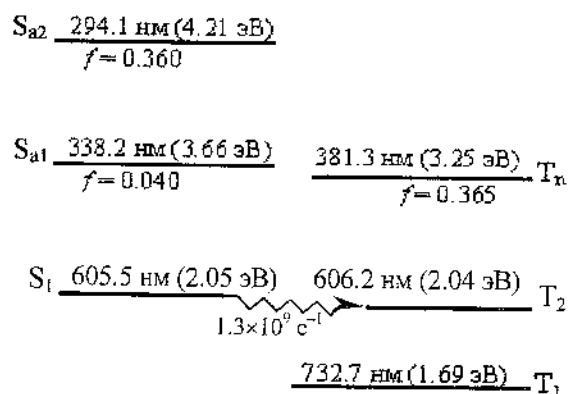


Рис. 2. Схема энергетических уровней

Представляет интерес рассмотреть пути и условия присоединения атомов водорода к C_{60} , используя метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). МЭСП – это энергия взаимодействия электронного «облака» молекулы с положительным точечным единичным «пробным» зарядом, помещенным в определенной точке окружающего молекулу пространства. Данный метод применим к широкому кругу вопросов, связанных с реакционной способностью и специфическими межмолекулярными взаимодействиями. Следует добавить, что выявление реакционноспособных связей содействует установлению путей присоединения не только атомов водорода, но и любых других радикалов, конечно, с учётом их ван-дер-ваальсовых размеров.

Как показали расчеты, при всей однородности структуры минимумы МЭСП распределяются по связям неравномерно, но сохраняется определенная симметрия их расположения (рис. 3).

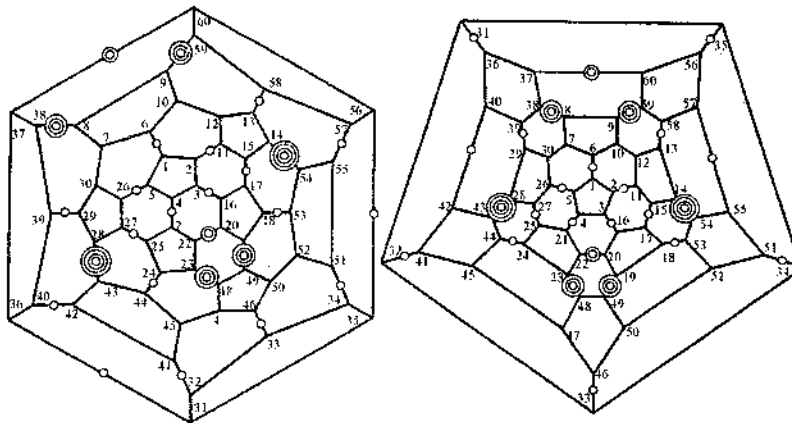


Рис. 3. Диаграммы Шлегеля с указанием минимумов МЭСП

Согласно проведенным расчетам, минимумы МЭСП находятся на расстоянии 1,86 – 2,21 Å от любого атома ближайшей связи. Количество концентрически расположенных колец отмечает величину минимума МЭСП. Одно кольцо – от 5 до 10 кДж/моль, далее по увеличению количества колец: ~10, ~15, ~20 кДж/моль. В случае присоединения одного водорода происходит разрыв одной из двух связей. Водород присоединяется к одному из углеродов, а второй углерод связи остается реакционноспособен, что должно приводить к перезамыканиям всех связей фуллерена или к присоединению еще одного водорода, что энергетически выгоднее. Таким образом, на каждую разрываемую связь приходится по два водорода, следовательно, количество присоединенных атомов всегда будет чётным.

Наибольшие минимумы МЭСП (–20,2 кДж/моль) наблюдаются между атомами углеродов C_{28} и C_{43} , а также между C_{14} и C_{54} , что может приводить к образованию гидрофуллеренов $C_{60}H_2$ и $C_{60}H_4$. Далее следуют четыре одинаковых минимума (–15,5 кДж/моль) над связями $C_8 - C_{38}$, $C_9 - C_{59}$, $C_{23} - C_{48}$, $C_{19} - C_{49}$. Присоединение водородов по этим связям чуть менее вероятно, чем по $C_{28} - C_{43}$ и $C_{14} - C_{54}$, но должны достаточно легко

получаться гидрофуллерены от $C_{60}H_6$ до $C_{60}H_{12}$. Минимумы МЭСП ($-10,4$ кДж/моль) имеют связи $C_{20} - C_{22}$ и $C_{37} - C_{60}$, которые обеспечивают присоединение еще четырех водородов к фуллерену $C_{60}H_{16}$. Далее идет ряд близких по значению минимумов МЭСП: ($-7,0$ кДж/моль) над связями $C_{29} - C_{39}$, $C_{13} - C_{58}$, $C_{18} - C_{53}$, $C_{24} - C_{44}$ способствует получению гидрофуллеренов с содержанием атомов водорода до 24; ($-6,5$ кДж/моль) над связями $C_{55} - C_{57}$, $C_{40} - C_{42}$, $C_{25} - C_{27}$, $C_{15} - C_{17}$ обеспечивает получение гидрофуллеренов до $C_{60}H_{32}$; ($-5,6$ кДж/моль) над связями $C_{55} - C_{57}$, $C_{40} - C_{42}$ даёт $C_{60}H_{36}$; ($-5,3$ кДж/моль) над связями $C_5 - C_{26}$, $C_2 - C_{11}$, $C_{34} - C_{51}$, $C_{32} - C_{41}$ даёт $C_{60}H_{44}$ и ($-5,2$ кДж/моль) над связями $C_1 - C_6$, $C_{33} - C_{46}$ может дать $C_{60}H_{46}$. В этом ряду с уменьшением минимумов МЭСП над связями снижается вероятность присоединения водородов и, следовательно, усложняется получение гидрофуллеренов с большим количеством атомов водорода. Над связями $C_7 - C_{30}$, $C_{10} - C_{12}$, $C_{50} - C_{52}$, $C_{45} - C_{47}$ вообще минимум МЭСП менее $-0,5$ кДж/моль, что делает маловероятным присоединение водородов по этим связям. Получение гидрофуллеренов от $C_{60}H_{48}$ до $C_{60}H_{60}$ возможно только при особых условиях.

Таким образом, экспериментальные спектрально-люминесцентные свойства хорошо описываются теоретическими расчетами. Квантово-химическое исследование с использованием метода МЭСП позволило установить степень вероятности и места присоединения как атомов водорода, так и любых других радикалов.

Литература

1. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009.
2. Смолли Р. Е., Керл Р. Ф., Крото Г. Открывая фуллерены. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза. Симметрия, космос, звёзды и C_{60} // УФН. 1998. Т. 168, № 3. С. 323–358.

3. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 5. С. 455–473.
4. Лобач А. С., Стрелец В. В. Электрохимическое поведение и параметры гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 473, № 11. С. 2083–2087.
5. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San-Diego: Academic, 1996.
6. Шульга Ю. М., Лобач А. С., Морозов Ю. С., Спектор В. Н., Овчинников А. А. Рентгеновские фотоэлектронные спектры и магнитные свойства гидридов фуллеренов $C_{60}H_{36}$ и $C_{70}H_{36}$ // ЖФХ. 1998. Т. 72, № 1. С. 115–118.
7. Майер Г. В., Артюхов В. Я., Базыль О. К., Копылова Т. Н., Кузнецова Р. Т., Риб Н. Р., Соколова И. И. Электронно-возбуждённые состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
8. Караулов Е. Н., Багрий Е. И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 11. С. 979–998.

**FULLEREN C_{60} SPECTROSCOPIC-LUMINESCENT
PROPERTIES AND PROBABILITY
OF HYDROFULLERENES FORMATION**

V. A. Pomogaev

Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, Russia;
vapom@ngs.ru

Fulleren C_{60} spectroscopic-luminescent properties are calculated within the standard quantum-chemical method. The probability of hydrofullerenes deriving surveyed with use of the MESP method.

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНОГО ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА**

**Н. Н. Рожкова¹, Е. А. Голубев²,
В. И. Сиклицкий³, М. В. Байдакова³**

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

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

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

Морфологические особенности шунгитового углерода изучены на примере высокоуглеродистых пород четырех месторождений. Фрактальная структура шунгитового углерода описана с применением методов малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии и характеризуется двумя уровнями структурной организации с фрактальной размерностью 2,8 – 3,0, соответствующей объёмным фрактальным агрегатам в виде глобул и цепочкам с фрактальной размерностью 1,8 – 1,9. Модель диффузионно-ограниченной кластер-кластерной организации удовлетворяет двум уровням структурной организации шунгитового углерода.

Введение

Основной структурный элемент (ОСЭ) шунгитового углерода (ШУ) в форме многослойной глобулы со средним размером менее 10 нм подобен гигантским многослойным фуллеренам [1]. Размер глобул, определенный методами туннельной и атомно-силовой микроскопии (АСМ), превышает значение ОСЭ, полученного ранее дифракционными методами, и описывается широким лог-нормальным распределением [2]. Изучение

водных коллоидов ШУ позволило предположить, что фуллереноподобные частицы покрыты гидратными (или сольватными) оболочками и полученное распределение является типичным для агрегирования частиц при отверждении коллоида [3]. Таким образом, к ШУ могут быть применены некоторые подходы, отработанные для “мягких” твёрдых веществ (или коллоидов) – систем, имеющих структурные неоднородности от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров [4].

Высокая активность ШУ в ряде реакций связывается с его фуллереноподобными структурами. Однако идентичность структурного мотива ШУ не позволяет объяснить multifunctionality свойств и одинаково высокую активность шунгитов с разной удельной поверхностью и пористостью [5].

Известно, что морфологические особенности синтетических углеродов играют важную роль в различных процессах и характеризуют их активность. Кроме того, морфология отражает степень и условия агрегации структурных элементов. Поэтому целью данной работы было изучение морфологических особенностей ШУ с использованием малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и АСМ. Для описания кривых рассеяния использовали фрактальную геометрию как способ количественной оценки организации нерегулярных структур углерода.

Методика

Исследовали порошки высокоуглеродистых шунгитов с дисперсностью <40 мкм, структурно охарактеризованные ранее [1]. Регистрация рентгеновского рассеяния проводилась на дифрактометре D-Max-B/RC Rigaku Geigerflex в диапазоне углов $0,5 - 10^\circ$ с использованием медного излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Фрактальная размерность определена из зависимости интенсивности рассеяния I от модуля волнового вектора $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta_{\text{Br}}$ (λ – длина волны излучения, θ_{Br} – брэгговский угол) в диапазоне $0,036 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Максимум на кривой $I(q)$ позволяет определить размер рассеивающего кластера $L = 2\pi/q_{\text{max}}$.

К анализу полученных зависимостей была применена модель [6]:

$$I(q) \sim q^{-\alpha} |F(q)|^2, \quad (1)$$

где $F(q)$ – форм-фактор фрактальной частицы,
 $F(q) = \frac{1}{V} \int_V \rho(r) \exp(-iqr) dr$; $S(q) \sim q^{-\alpha}$ – структурный фактор
 фрактала. $|F(q)|^2$ соответствует интенсивности рассеяния фрактальным элементом в агрегате.

Хрупкий скол ШУ исследовали с помощью АСМ (Burleigh, со стандартным кремниевым наконечником, радиус 10 нм, жёсткость – 0,1 Н/м). Анализируемая область поверхности ШУ составляет несколько микрометров, ~1000 частиц (рис. 1).

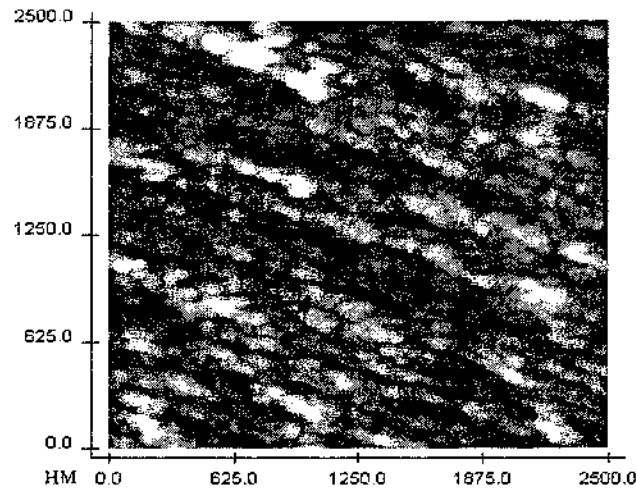


Рис. 1. АСМ поверхности скола шунгита из Максого

Фрактальную размерность определяли из графика зависимости корреляционной функции $C(r)$:

$$C(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \Theta(r - |r_i - r_j|), \quad (2)$$

где $\Theta(x < 0) = 0$, $\Theta(x > 0) = 1$, r – радиус «зонда».

Результаты

На рис. 2 приведены кривые МУРР для двух образцов ШУ. Зависимость $I(q) \sim q^{-\alpha}$, полученная в малоугловом эксперименте, служит доказательством наличия фрактальных структур.

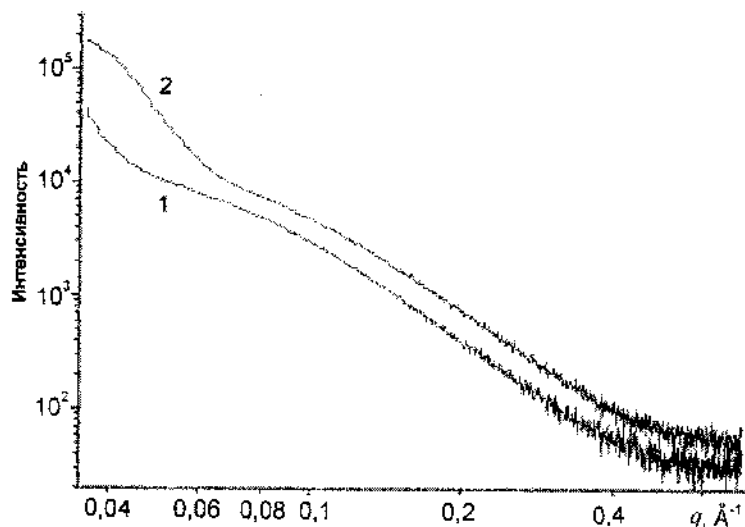


Рис. 2. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от волнового вектора в двойном логарифмическом масштабе для двух образцов исследуемых шунгитов: 1 – месторождение Нигозеро, 2 – Максово

Структура нанокластеров ШУ охарактеризована фрактальной размерностью и размером рассеивающего элемента, которые были определены по кривым МУРР. Показано, что шунгит может быть описан как фрактальный кластер с двумя уровнями агрегации. Тогда в уравнении (1) $I(q) \sim S_2(q)[S_1(q)|F(q)|^2]$, где $S_1(q)$ и $S_2(q)$ – структурные факторы фрактальных агрегатов двух типов (табл. 1). Для всех исследованных шунгитов обнаружены два типа кластеров с фрактальными размерностями 2,8 - 3,0 и 1,68 - 1,83. Кластеры, в свою очередь, состоят из ОСЭ с характерным размером 0,53 нм.

Близкие фрактальные размерности и размеры рассеивателей получены только для шунгитов месторождений Шуныга и Максого.

Таблица 1

Параметры кластеров шунгитового углерода по данным МУРР и АСМ

Образцы ШУ	Кластер 1-го типа		Кластер 2-го типа	
	фрактальная размерность, D^*	размер рассеивателя, нм	фрактальная размерность, D^*	размер рассеивателя, нм
МУРР (Ш) АСМ (Ш)	2,80	3,2	1,83 1,89	>6,3 27,0
МУРР (М) АСМ (М)	2,86	3,9 – 4,5	1,72 1,86	>7,4 29,0
МУРР (Ч) АСМ (Ч)	-	-	1,68	>5,3
МУРР (Н) АСМ (Н)	3,0	3,9 – 6,3	1,78	38,0

Месторождения: Ш – Шуныга, М – Максого,
Ч – Чеболакша, Н – Нигозеро.

*Объёмные (массовые) фракталы.

Критичность агрегации по отношению к внешним условиям хорошо отражают данные АСМ. Отдельные глобулы не удалось выделить на АСМ-изображении шунгита из Чеболакши. Зависимость $C(r)$ от радиуса «зонда» приведена на рис. 3.

По наклону кривых установлена близкая фрактальная размерность 1,86 и 1,89 при агрегации кластеров со средним размером 27 и 29 нм для шунгита из Шуныги и Максого (табл.1).

Таким образом, ШУ можно рассматривать как двухуровневый агрегат. Первый уровень характеризуется кластерами двух типов, второй сформировался, по-видимому, в результате агрегации первых двух. Эти два уровня хорошо проявляются только для шунгита из Шуныги и Максого. Цепочечные агрегаты ШУ могут быть описаны моделью кластер-кластерной диф-

фузионно-ограниченной агрегации ($D = 1,8$ – DLCA), тогда как агрегаты с большей фрактальной размерностью согласуются с моделью реакционно-ограниченной кластер-кластерной агрегации ($D = 2,1$ – RLCA).

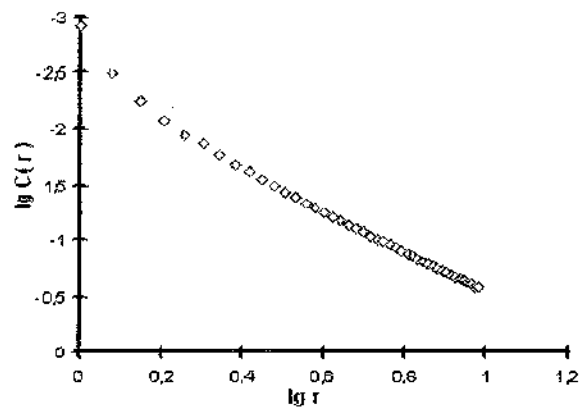


Рис. 3. Зависимость корреляционной функции C от радиуса «зонда» r (шунгит из Шуныги)

В работе [6] показано влияние состава конденсата пара на фрактальную размерность сажевых частиц. Так, в среде водяного пара и паров бензола наблюдается увеличение фрактальной размерности агрегата при уменьшении его размера. В парах бензола эффект уплотнения агрегата проявляется сильнее, а модификация сажевых частиц для повышения их гидрофильности позволяет усилить эффект и изменить фрактальность сажевого агрегата. Под воздействием насыщенного водяного пара среди сажевых цепочек обнаружены шарообразные плотные скопления (глобулы), центрами которых авторы считают электрические заряды, локализованные на углеродных кластерах.

Все рассматриваемые факторы могли вызвать изменение фрактальной размерности кластеров шунгита, который, согласно геологическим данным, претерпел неоднократные гидротермальные воздействия.

Заключение

С использованием методов МУРР и АСМ установлена фрактальная природа морфологической структуры шунгитового углерода четырёх месторождений. Она характеризуется двухуровневой агрегацией с фрактальной размерностью, соответствующей массивным (объёмным) фрактальным агрегатам в виде глобул (фрактальная размерность 2,8 – 3,0) и цепочечным агрегатам (фрактальная размерность 1,8 – 1,9). Вариации значений фрактальных размерностей для исследуемых шунгитов связаны с влиянием различных условий формирования на морфологическую организацию (агрегацию основных структурных элементов ШУ).

Литература

1. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // *Carbon*. 2001. Vol. 39(2). P. 243–256.
2. Голубев Е. А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // *Материалы междунар. симпоз. “Углеродсодержащие формации в геологической истории”*. Петрозаводск, 2000. С. 106 – 110.
3. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде // *Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2000. С. 63–68.*
4. Алексеев В. Л., Евмененко Г. А. Изучение коллоидных систем методами малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния // *Коллоид. журн.* 1999. Т. 61, № 6. С. 725–751.
5. Rozhkova N. N. Role of fullerene-like structures in the reactivity of shungite carbon as used in new materials with advanced properties // *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*. Dordrecht: Kluwer. 2002. P. 237 - 251.
6. Михайлов Е. Ф., Власенко С. С., Киселёв А. А., Рышкевич Т. И. Изменение структуры фрактальных частиц сажи под действием капиллярных сил: Экспериментальные результаты // *Коллоид. журн.* 1997. Т. 59, № 2. С. 195–203.

**STRUCTUREL ORGANISATION
OF FULLERENE-LIKE SHUNGITE CARBON**

**N. N. Rozhkova¹, Ye. A. Golubev²,
V. I. Siklitsky³, M. V. Baidakova³**

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

²Institute of Geology, Komi Science Centre, UO RAS, Syktyvkar,
Russia

³Lofte Physico-Technical Institute RAS, St.-Petersburg, Russia

Fractal geometry was applied to the SAXS diffraction intensities, and AFM images of carbon rich shungite rocks (type-1) from four deposits having widely different surface areas and porosities. The results indicate that shungite carbon (shungite) is the two-level fractal object with regard to both fractal and scatterer dimensions. Higher fractal dimension (2,8 – 3,0) and smaller scatterer dimension (3,2 – 6,3 nm) correspond to the reaction-limited cluster-cluster aggregation of the basic structural units (BSU) in the early stage of formation whereas the lower fractal (1,8 – 1,9) and larger scatterer dimensions to the diffusion-limited chain-like aggregation of BSUs. The two-level fractal characteristics observed in shungite could be compared with those of carbon blacks. Based on this analogy, some factors that affected the change in the fractal dimension of shungite are discussed. Such a structural hierarchy of shungite can be used to explain its versatile behaviour in physicochemical processes.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СОСТАВА ГАЗОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ
ИЗ ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ
ЭКСТРАКТОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

**Ю. М. Шульга¹, М. В. Мартыненко¹, В. П. Бубнов¹,
И. Е. Кареев^{1,2}, Э. Б. Ягубский¹**

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия; shulga@icp.ac.ru; факс (096)5143244

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия; факс (095)9391240

Проведены масс-спектрометрические исследования газовой выделений из N,N-диметилформамидных и о-дихлорбензольных экстрактов эндометаллофуллеренов La@C₈₂ и Y@C₈₂ при их нагреве. Показано, что молекулы растворителя, используемого при выделении или очистке эндометаллофуллеренов, остаются в экстракте вплоть до высоких температур.

Введение

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) – соединения, содержащие один или несколько атомов металла внутри углеродного каркаса – молекулы фуллерена. Образование подобных соединений наиболее характерно для фуллерена C₈₂ с металлами 3-й группы (Sc, Y, La) и лантаноидами [1-3]. Экстракция эндоэдральных металлофуллеренов из сажи различными органическими растворителями является в настоящее время наиболее распространенным и эффективным методом. Круг растворителей, используемых для этой цели, довольно широк: от слабополярных (толуол, о-ксилол и др.) [4] до полярных, таких, как сероуглерод [5], N,N-диметилформамид [6,7], пиридин

[8] и др. [2,3]. Оказалось, что такие экстракты содержат значительное количество растворителя, который, взаимодействуя с ЭМФ, модифицирует их свойства и образует комплексы [9]. Термообработка в вакууме уменьшает долю растворителя в экстракте, но полное удаление его является довольно сложной задачей. Поэтому изучение газовыделений из экстрактов и определение их состава в настоящее время актуальны.

Экспериментальные методики

Сажу, содержащую ЭМФ $\text{La}@C_{2n}$ или $\text{Y}@C_{2n}$, изготавливали испарением композитных графитовых электродов с металлическим La или Y в электродуговом реакторе [6, 10]. Условия испарения электродов в электрической дуге: давление гелия 120 торр, сила тока дуги 90 А, напряжение 28–30 В, длина дуги 5 мм, расстояние между дугой и охлаждаемой стенкой реактора 50 мм, скорость испарения 1 мм/мин.

Эндометаллофуллерены выделяли из сажи методом экстракции в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Для исследования выбраны три образца. Образец № 1 получен при последовательном экстрагировании о-ксилолом и N,N-диметилформамидом (ДМФА) продуктов электродугового распыления лантан-графитового электрода. Образец № 2 был изготовлен по двухстадийной схеме экстрагирования из сажи, образующейся при распылении иттрий-графитового электрода. В качестве растворителей использовали о-ксилол и о-дихлорбензол (ДХБ). После выпаривания о-ксилола образец растворяли в ДХБ, который удаляли затем путем нагрева в вакууме при 100 °С. Образец № 3 получали при растворении образца № 2 в ДМФА и последующей вакуумной сушке.

Все экстракты были охарактеризованы методами масс-спектрометрии (рис.1), элементного анализа, оптической и ЭПР-спектроскопии. Масс-спектры газов, выделяющихся при нагреве исследуемых образцов, изучали с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Измерения проводили в диапазоне m/z от 1 до 205. Ионизация газа осуществлялась электронным ударом (энергия электронов 70 эВ). Регистрировались по-

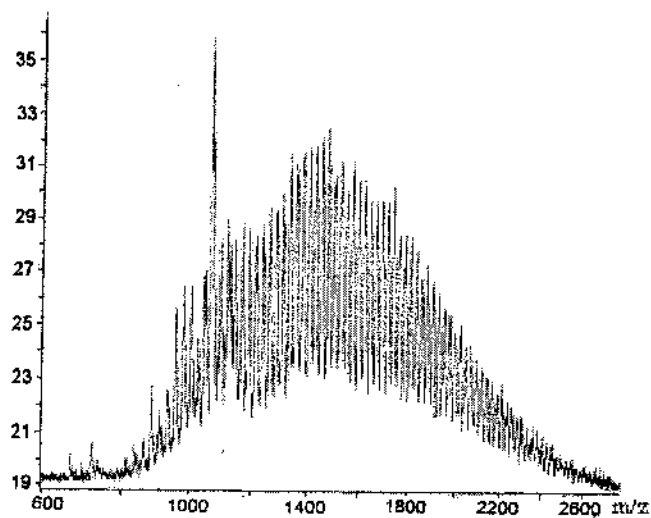
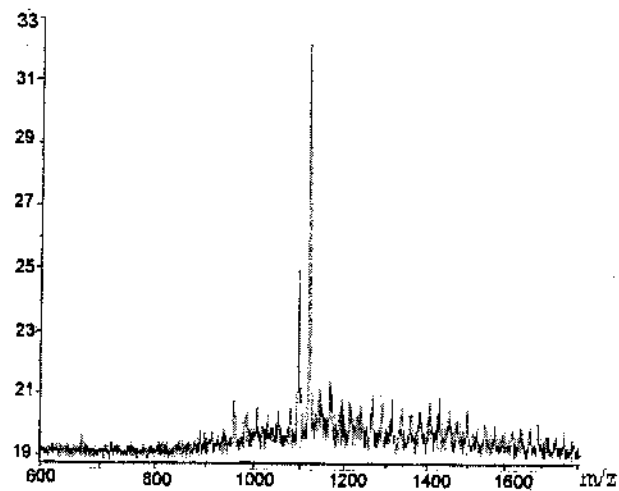


Рис. 1. Масс-спектры La@C_{2n} (вверху) и Y@C_{2n} (внизу, образец № 3), полученные на времяпролётном спектрометре MALDI TOF-1

ложительно заряженные ионы.

Для получения газовой фазы навеску эндометаллофуллеренового экстракта (20 мг) помещали в находящуюся при ком-

натной температуре кварцевую ампулу, предварительно прокаленную на воздухе при температуре 700 °С в течение 5 ч. Ампулу размещали в приставке для пиролиза и герметично соединяли с системой напуска масс-спектрометра. Точность поддержания температуры в пиролизёре составляла ± 10 К. Перед проведением масс-спектрометрических исследований ампулу предварительно откачивали до остаточного давления $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ Па. Вакуум создавали с помощью диффузионных ртутных насосов и магнитно-разрядного насоса, что исключало появление в остаточных масс-спектрах пиков, обусловленных углеводородами. После откачки ампулы температуру находящегося в ампуле образца поднимали до необходимого значения, при котором заканчивали сбор газа и начинали масс-спектрометрический анализ. В качестве фона рассматривали газ, собирающийся в предварительно откачанной ампуле без образца при нагреве последней в диапазоне температур от 50 до 550 °С.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для всех исследуемых образцов термограммы сходны по своему виду, поэтому на рис. 2 представлена только одна из них. При нагреве вес образца уменьшается достаточно монотонно. Вместе с тем на кривой можно выделить четыре участка, и на каждом из них процесс имеет свои особенности. Нагрев до температуры 100 °С можно считать предварительным. Вероятно, при таком нагреве в условиях высокого вакуума происходит десорбция случайных, слабосвязанных примесей, которые могли сорбироваться на образце при кратковременном контакте последнего с воздухом химической лаборатории. При температуре около 200 °С наблюдается достаточно интенсивная потеря веса. Процесс прекращается приблизительно при 230 °С (см. дифференциальную кривую на рис. 2). Участок от 230 до 400 °С также имеет локальный минимум на дифференциальной кривой. Можно предположить, что при нагреве до 400 °С происходит удаление молекул растворителя, которые были связаны наибо-

лее прочно с молекулами эндофуллеренов. При температурах выше 400 °С кривая потери веса становится более пологой, но, тем не менее, эти потери остаются заметными. Причины потери веса при температуре выше 400 °С не ясны. Во-первых, так называемые «пустые» фуллерены, например C₆₀, если они остались в образце, еще не возгоняются. Как известно, они начинают активно возгоняться при температурах выше 500 °С. Во-вторых, все растворители, которые обычно используются для экстракции ЭМФ, имеют температуру кипения менее 200 °С, и, следовательно, при отсутствии химических связей с молекулами фуллеренов молекулы растворителя должны были бы покинуть образец ещё до достижения этой температуры.

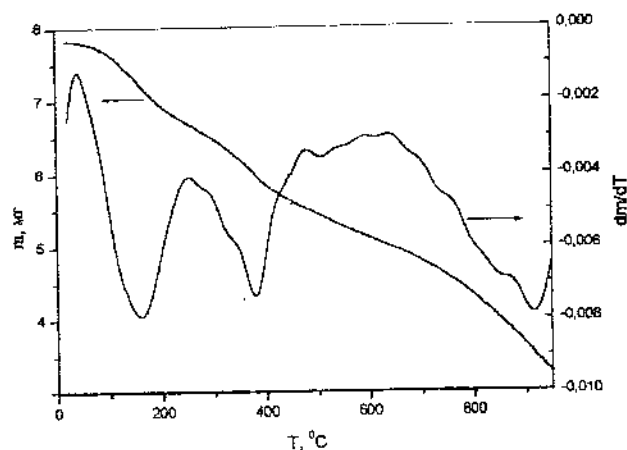


Рис. 2. Характерная термограмма эндометаллофуллеренового экстракта (скорость нагрева 5 °С/мин)

На рис.3 можно видеть масс-спектр газовой фазы над образцом №3, нагретым от комнатной температуры до 100°С. Наиболее интенсивными пиками масс-спектра являются пики для $m/z = 18, 28, 44, 50, 75, 91, 106$ и 146 . Некоторый вклад в интенсивность пиков для $m/z = 18, 28$ и 44 может быть обусловлен такими молекулами, как H₂O и CO₂, которые адсорбируются на образце при его контакте с воздухом. Остальные

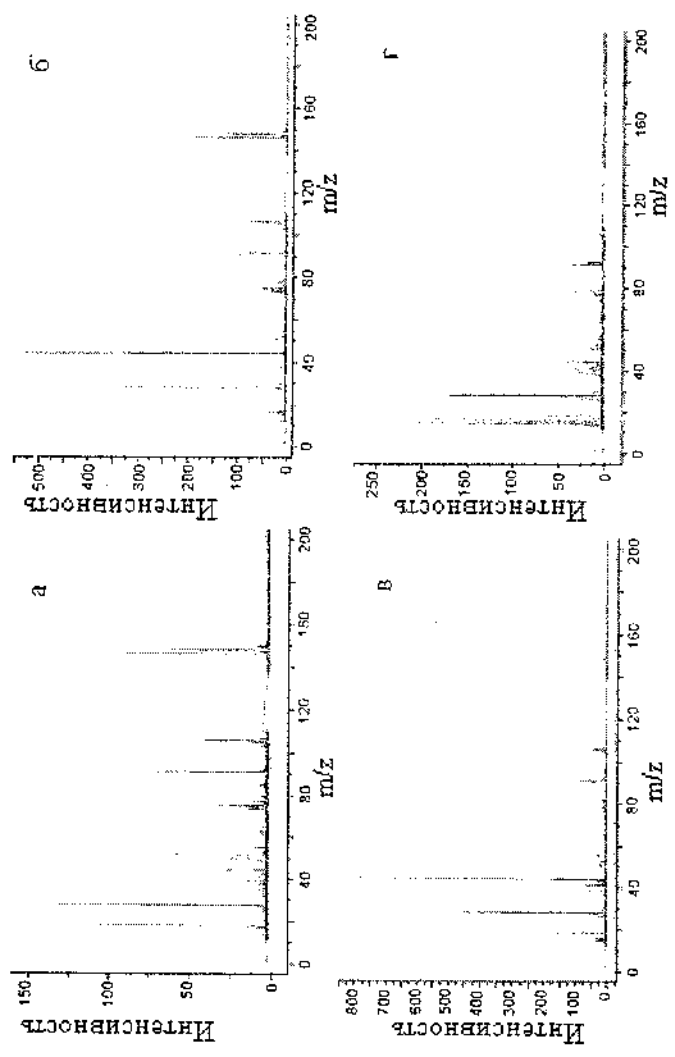


Рис. 3. Масс-спектры газовой фазы над образцом № 3. Сбор газовой фазы проводили в диапазоне 20 – 100 °С (а); 100 – 230 °С (б); 230 – 400 °С (в); 400 – 550 °С (г)

интенсивные пики можно отнести либо к молекулярным ионам, либо к продуктам деструкции растворителей. Присутствие над образцом паров о-ксилола и о-дихлорбензола не вызывает сомнения, так как они представлены характерными молекулярными ионами (пики для $m/z = 106$ и 146 и примыкающие к ним). Спектр молекулярного иона о-дихлорбензола приведен на рис. 4. Для идентификации присутствия в газовой фазе молекул диметилформамида выбраны два пика ($m/z = 73$ и 15). Эти пики отсутствуют в спектре фона (рис. 5) и присутствуют в спектре диметилформамида.

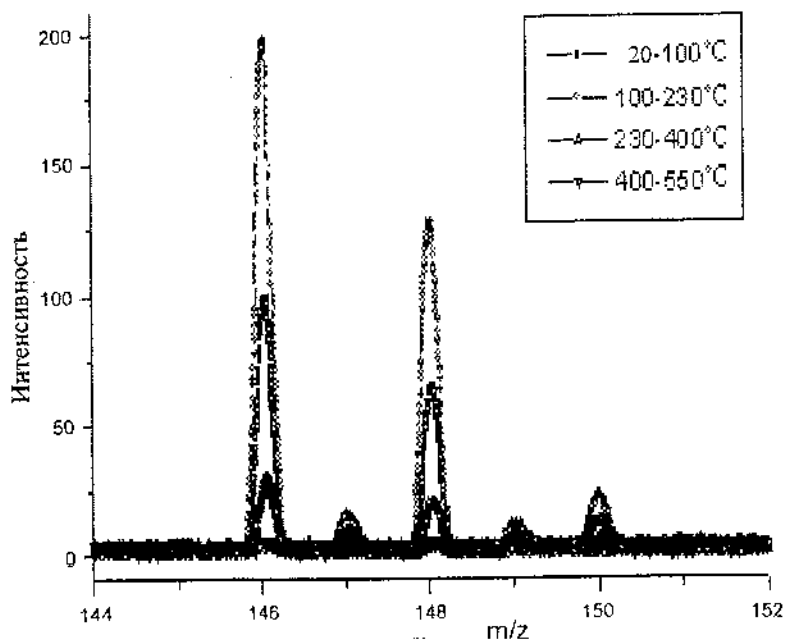


Рис. 4. Фрагмент масс-спектра образца № 3 в области молекулярного иона о-дихлорбензола

Пик для $m/z = 73$ обусловлен молекулярным ионом диметилформамида. Пик для $m/z = 15$, по-видимому, связан ионами $[\text{CH}_3]^+$. Интенсивность этого пика составляет только 39 % от интенсивности основного пика в спектре диметилформамида ($m/z = 44$). Однако пик для $m/z = 15$ интересен прежде всего тем, что практически отсутствует в спектрах других растворителей и полностью отсутствует в спектре фона. Кроме того, в спектре фона не наблюдаются также пики для $m/z = 106$ и 146 .

На рис. 6 приведены измеренные интенсивности пиков молекулярных ионов используемых растворителей. Видно, что максимальное содержание растворителей в газовой фазе над изучаемым образцом приходится на температурный диапазон $100 - 230$ °С. Интенсивность пика для $m/z = 15$ монотонно растет с увеличением температуры (рис. 7). Отсутствие синхронности изменения интенсивности пиков для $m/z = 15$ и 73 свидетельствует о том, что пик для $m/z = 15$ образуется не только при фрагментации молекул диметилформамида. Сходное поведение пиков для $m/z = 15$ и 16 (рис. 7), малая интенсивность пика для $m/z = 32$ (O_2) и других пиков, которые можно было бы приписать кислородсодержащим молекулам, указывают на то, что пики для $m/z = 15$ и 16 связаны с молекулами метана. Помимо метана при температуре $400 - 550$ °С образец выделяет также большое количество молекулярного водорода (пик для $m/z = 2$, рис. 3, г). В масс-спектре газовой фазы, собранной при аналогичных условиях над образцом № 1, пик для $m/z = 2$ является наиболее интенсивным. Отсутствие этого пика и пика для $m/z = 15$ в спектре фона означает: молекулы CH_4 и H_2 образуются при разложении углеводородов, содержащихся в исследуемых образцах. Поскольку при получении исходной сажи водородсодержащие вещества не использовались, следует заключить, что водород и метан образуются при пиролизе молекул растворителя, которые исключительно прочно связаны с эндометаллофуллеренами. Возможно, задержка части молекул рас-

творителя в эндометаллофуллереновом экстракте до температур выше 400 °С обусловлена кинетическими факторами. Полагаем, что доля таких молекул не может быть значительной, так как все исследованные образцы – рентгеноаморфные порошки с высокой удельной поверхностью. По нашему мнению, именно сильная связь молекул растворителя с молекулами эндофуллерена (видимо, это диполь-дипольное взаимодействие) удерживает их в экстракте вплоть до разложения.

Рассмотрим снова спектр фона (рис. 5). Основные пики в этом спектре обусловлены молекулами H_2O , CO и CO_2 . Несмотря на большой температурный интервал сбора газовой фазы, интенсивность этих пиков невелика. В частности, сравнение пиков для $m/z = 18$ в спектре фона и в спектрах исследованных образцов указывает на прочную связь молекулы воды с материалом экстракта. Можно считать, что ЭМФ поглощают воду из воздуха и/или из растворителей.

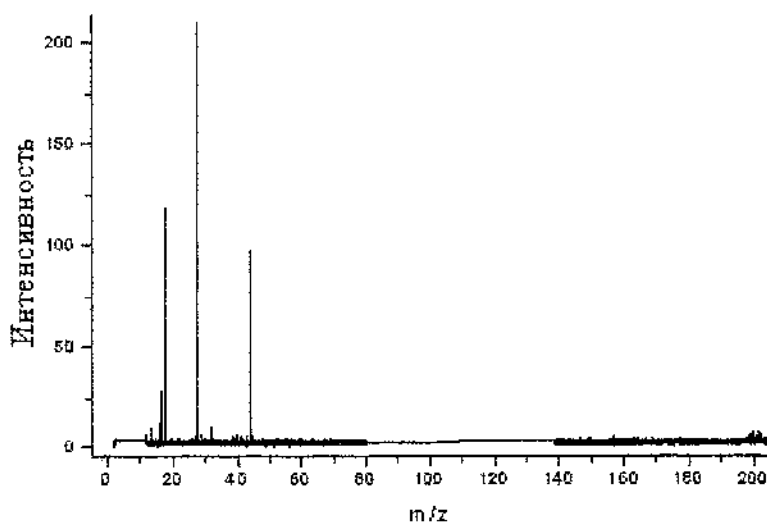


Рис. 5. Масс-спектр фона

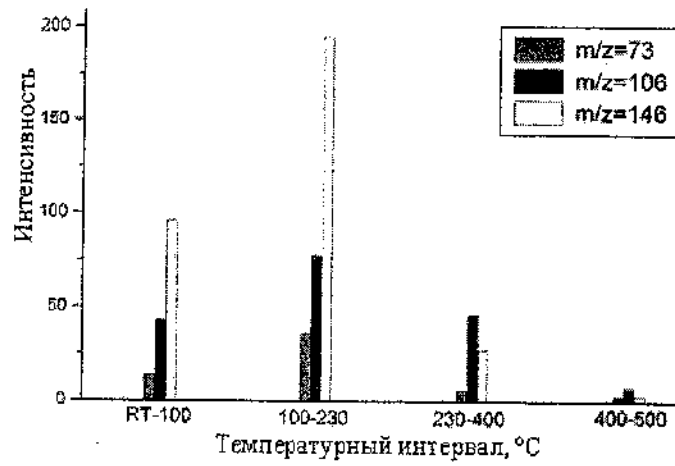


Рис. 6. Диаграмма интенсивности пиков для $m/z = 73, 106$ и 146 при разных температурах нагрева (образец № 3)

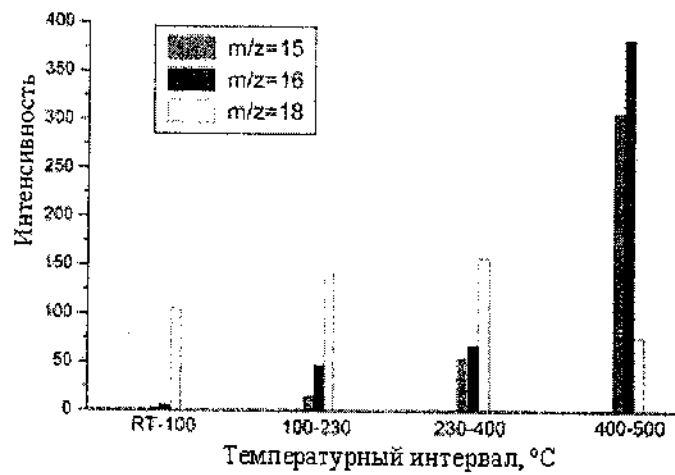


Рис. 7. Диаграмма интенсивности пиков для $m/z = 15, 16$ и 18 при разных температурах нагрева (образец № 3)

Отметим, что фон вблизи основных пиков в масс-спектрах ЭМФ, полученных методом экстракции, отчасти обусловлен «шубой» из молекул растворителей и воды, которые прочно удерживаются молекулами эндометаллофуллерена.

Выводы

1. Молекулы растворителя, используемого при выделении или очистке эндометаллофуллеренов, остаются в экстракте вплоть до высоких температур (400 °С и выше).

2. Молекулы одного растворителя в ближайшем окружении молекулы эндометаллофуллерена можно хотя бы частично заменить молекулами другого растворителя путем его перераспределения.

3. При нагреве эндометаллофуллеренового экстракта до температуры, превышающей 400 °С, из него выделяется молекулярный водород и метан. По нашему мнению, это происходит вследствие распада углеводов, находящихся в ближайшем окружении молекул эндометаллофуллеренов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 02-03-33352) и частично МНТЦ (проект № 1580).

Литература

1. Bethune D. S., Johnson R. D., Salem J. R., de Veles M. S., Yan-noni C.S. // *Nature*. 1993. Vol. 336. P. 123.
2. Елецкий А. В. // *УФН*. 2000. Т. 170, № 2. С. 113.
3. Shinohara H. // *Rep. Prog. Phys.* 2000. Vol. 63. P. 843.
4. Бубнов В. П., Кольтовер В. К., Лаухина Е. Э., Эстрин Я. И., Ягубский Э. Б. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 2. С. 254.
5. Lian Y., Shi Z., Zhou X., He X., Gu Z. // *Carbon*. 2000. Vol. 38. P. 2117.
6. Laukhina E. E., Bubnov V. P., Estrin Ya. I., Golub Yu. A., Khodorkovskii M.A., Koitover V. K., Yagubskii E.B. // *J. Mat. Chem.* 1998. Vol. 8, No. 4. P. 893.

7. Huang H., Yang Sh. // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2000. Vol. 61. P. 1105.
8. Sun D., Liu Z., Guo X., Xu W., Liu S. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 3927.
9. Koltover V. K., Bubnov V. P., Laukhina E. E., Estrin Y.I. // *Mol. Materials*. 2000. Vol. 13. P. 239.
10. Bubnov V. P., Krainskii I. S., Yagubskii E. B., Laukhina E. E., Spitsina N. G., Dubovitskii A. V. // *Mol. Mat.* 1994. Vol. 4. P. 169.

**WEIGHT-SPECTROMETER STUDY OF THE GASES
ALLOCATED FROM ENDOFULLERENE EXTRACTS
AT HEATING**

**J.M. Shul'ga¹, M.V. Martynenko¹, V.P. Bubnov¹,
I.E. Kareev^{1,2}, E.B. Jagubsky¹**

¹Institute of chemical physics problems of RAS, Chernogolovka of
Moscow region, Russia; shulga@icp.ac.ru

²M.V. Lomonosov state University, Moscow, Russia

Weight-spectrometer researches of gas evolutions from the underfullerene extracts La@C82 and Y@C82 are carried spent at their heating. It is shown, that molecules of the solvent used at allocation or clearing underfullerene, remain in an extract down to high temperatures.

ВНУТРЕННИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛЁНКАХ ТИТАН - ФУЛЛЕРЕН

Э. М. Шпилевский¹, Л. В. Баран², Г. П. Окатова³

¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь; shpilevsky@itmo.by

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;
brlv@mail.ru

³НИИ порошковой металлургии с ОП, Минск, Беларусь;
grpo@mail.ru

Методами рентгенографии и металлографии исследованы механические напряжения и морфология поверхности плёнок титан – фуллерен, полученных методом термического испарения в вакууме. Установлено, что при конденсации плёнок на холодную подложку возникают большие механические напряжения на границе раздела контактирующих фаз, приводящие к отслаиванию отдельных участков плёнки. При конденсации плёнок на подогреваемую подложку формируются адгезионно-устойчивые слои.

Надёжность работы приборов, созданных на основе тонких плёнок, во многом определяется их структурной и адгезионной устойчивостью, которая зависит от внутренних механических напряжений, возникающих на границе раздела фаз. В работах [1, 2] установлено наличие больших напряжений сжатия в плёнках титана, содержащих углеродную фазу. В результате исследований развития во времени напряжений в плёнках Ti – C:H обнаружено [1], что напряжения сжатия с течением времени повышаются для всех плёнок независимо от их кристаллического строения. По мнению авторов, это связано с формированием кластеров вакансий.

Целью настоящей работы является изучение морфологии поверхности и механических напряжений в плёнках титан – фуллерен.

Плётки титан – фуллерен приготовлены методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5М. Получены плётки двух типов: однослойные – путём одновременного осаждения на подложку атомов Тi и молекул C₆₀, и трёхслойные (титан – фуллерен – титан) – путём последовательного осаждения слоёв металла и фуллеренов. Осаждение плёнок происходило как на холодную подложку ($T = 293$ К), так и на подогретую ($T = 423$ К).

При напылении однослойных плёнок массовая доля Тi составила 40 и 80 %, толщина 0,250 и 1,35 мкм соответственно. Напыление фуллереновой плётки осуществлялось сублимацией порошка C₆₀ из эффузионной ячейки при температуре испарителя 773 К. Скорость конденсации фуллереновой плётки составила 1 нм/с, скорость конденсации металлических плёнок изменялась от 0,25 до 5 нм/с. Приготовлены трёхслойные плётки Тi ($d = 120$ нм) – C₆₀ ($d = 250$ нм) – Тi ($d = 150$ нм), осаждённые на холодную подложку Si – SiO₂ ($d = 3$ мкм), и Тi ($d = 100$ нм) – C₆₀ ($d = 150$ нм) – Тi ($d = 60$ нм), осаждённые на подогретую подложку ($T = 423$ К). Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном излучении, морфология поверхности изучена на металлографическом микроскопе МИИ-4.

Одной из особенностей тонких плёнок является наличие в них механических напряжений. Можно выделить следующие типы напряжений:

- 1) структурные напряжения, вызванные дефектами структуры;
- 2) термические напряжения, обусловленные различием коэффициента термического расширения контактирующих материалов;
- 3) напряжения несоответствия, возникающие в результате несовпадения кристаллических решёток плётки и подложки.

В общем случае в тонких плётках могут присутствовать одновременно напряжения различного происхождения. Значение и знак суммарных напряжений определяются отношением

между различными их типами, поэтому в одной и той же системе они могут изменяться от сжимающих до растягивающих в зависимости от условий их получения.

Внутренние механические напряжения, возникающие на границе раздела плёнок вследствие различия их коэффициентов термического расширения, являются одним из существенных факторов, влияющих на диффузионную подвижность атомов в плёнке. Контактное напряжение σ_T , которое создается на границе двух плёнок или на границе плёнка – подложка при охлаждении полученной структуры в интервале температур ΔT после напыления, определяется выражением [3]

$$\sigma_T = \frac{\Sigma_1 \Sigma_2 (\alpha_1 - \alpha_2)}{\Sigma_1 - \Sigma_2} \Delta T, \quad (1)$$

где Σ_1 , Σ_2 , α_1 , α_2 – модули упругости и коэффициенты термического расширения контактирующих слоев соответственно.

Напряжения несоответствия σ_n , вызванные несоответствием кристаллических решеток плёнки и подложки, рассчитывались по формуле [4]

$$\sigma_n = \frac{\Sigma}{1 - \nu} \frac{\Delta a}{a^*}, \quad (2)$$

где Δa – разность параметров решётки плёнки и подложки, $\Delta a = a_{пл} - a_{подл}$; ν – коэффициент Пуассона; $a^* = a_{пл} + a_{подл}$.

Будучи полиморфным металлом, титан имеет две модификации: при температурах ниже 1155 К кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решётке с параметрами $a = 2,9511 \text{ \AA}$ и $c = 4,6848 \text{ \AA}$, при температурах выше 1155 К – в объёмно центрированной кубической решётке с параметром $a = 3,6062 \text{ \AA}$.

Рентгеновские исследования монокристаллов фуллерита показали, что для C_{60} характерны кубическая примитивная структура Pa3 ($T < 260 \text{ К}$) и гранецентрированная Fm3m при $T > 260 \text{ К}$ ($a = 14,308 \text{ \AA}$) [5]. Между тем в плёночном состоянии для C_{60} наблюдается и гексагональная плотноупакованная структура P6₃/mmc ($a = 10,020 \text{ \AA}$, $c = 16,381 \text{ \AA}$) [6].

Результаты расчёта напряжений несоответствия и термических напряжений, возникающих в плёнках титан – фуллерен, осажденных на оксид кремния, представлены в табл. 1. Поскольку оксид рентгеноаморфен, на границе раздела плёнок с SiO₂ возникающие напряжения обусловлены в основном только различием коэффициентов термического расширения. Как показал расчёт, в плёнках металл – фуллерен могут возникать большие термические напряжения на границе раздела плёнок с подложкой SiO₂. На границе раздела металла с фуллереном основной вклад в значение внутренних напряжений будут вносить напряжения несоответствия, причём металлическая плёнка будет растягиваться, а фуллеритовая сжиматься. В однослойных плёнках решающую роль играют концентрационные напряжения, связанные с появлением в решётке чужеродных атомов.

Таблица 1
Напряжения несоответствия и термические напряжения
в плёнках титан – фуллерен

Граница раздела	Напряжения несоответствия, ГПа		Термические напряжения, 10 ⁻² ГПа
	Ti	C ₆₀	
*Ti _a - C ₆₀	25,86	-2,986	-6,654
*Ti _c - C ₆₀	29,83	-2,500	-5,813
Ti - SiO ₂	-	-	-6,372

*Ti_a - C₆₀ - сопряжение решёток по параметру *a*;

*Ti_c - C₆₀ - сопряжение решёток по параметру *c*.

Объём молекулы C₆₀ превышает атомный объём титана в 14 раз. С другой стороны, размеры октаэдрических и тетраэдрических пор в решетке фуллерита соизмеримы с диаметром атомов металлов, поэтому Ti может располагаться в этих порах, не деформируя исходную матрицу C₆₀.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что в однослойных плёнках с массовой долей Ti 40 % титановая фаза рентгеноаморфна, поскольку на дифрактограмме (рис. 1, а) отсутствуют линии, соответствующие отражениям от плоскостей титановой фазы. Фуллеритовая фаза индицируется в гексаго-

нальной сингонии, хотя кристаллиты исходного порошка C_{60} имели ГЦК-структуру. Трансформация ГЦК-решётки фуллерита в ГПУ-решётку при получении образцов, возможно, вызвана высокой скоростью роста фуллеритовой плёнки (1 нм/с) и влиянием атомов титана. Ряд линий идентифицировать не удалось из-за их малой интенсивности и большого размытия.

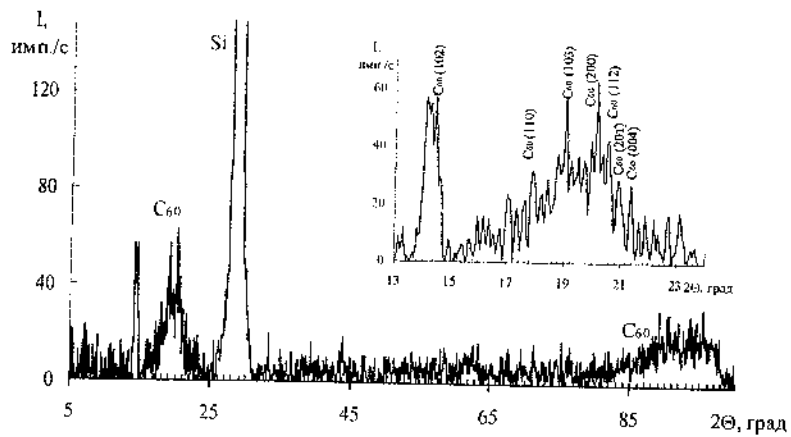
Однослойная плёнка титан – фуллерен с массовой долей титана 80 % была нанесена на стекло, которое дает интенсивное гало в той же области углов, где находятся основные линии фуллеритовой фазы и титана (рис. 1,б). Это затруднило идентифицирование дифрактограммы.

На рис. 2 представлены дифрактограммы трехслойных плёнок $Ti-C_{60}-Ti$, осажденных на холодную ($T = 293$ К) и подогретую ($T = 423$ К) подложки. В обоих случаях плёнки титана имеют гексагональную решётку. Плёнки титана, осажденные на холодную подложку, дают две размытые линии с индексами (100) и (002). При конденсации на нагретую подложку интенсивность линии (002) значительно возрастает. Для прецизионного определения параметров решётки необходимо выбирать две линии, удовлетворяющие следующим условиям: первая линия должна иметь $\sin(\theta) \approx \sin(\theta + \Delta\theta)$, вторая – $\sin(\theta) \approx \sin(\theta - \Delta\theta)$. Для титана такими линиями являются отражения от плоскостей с индексами (121) ($2\theta = 109,14^\circ$) и (004) ($2\theta = 82,34^\circ$). В нашем случае на дифрактограмме эти линии отсутствуют. Поэтому оценка параметров решетки титана проведена по имеющимся линиям. Результаты расчета приведены в табл. 2. Установлено, что кристаллическая решетка титана в направлении параметра a сжата, а в направлении параметра c растянута.

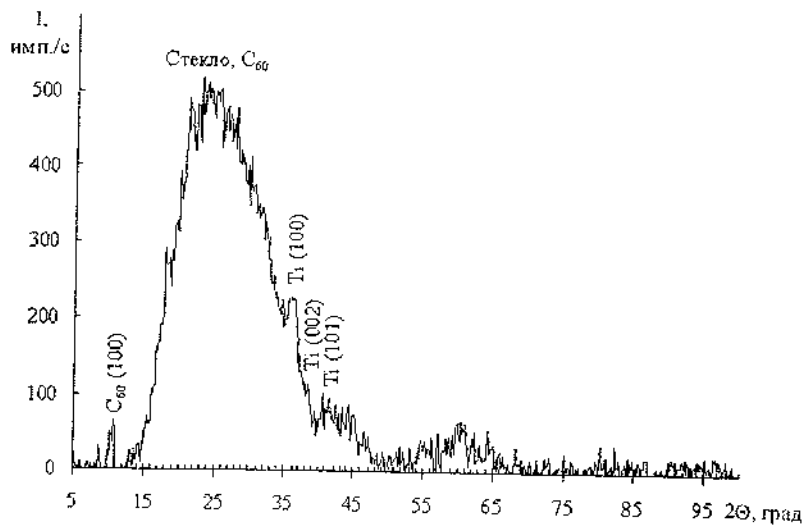
Таблица 2

Параметры решётки титана в образцах с различной структурой

Структура образца	hkl	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Массивный титан	100	2,9529	4,6843
	002		
Плёнка Ti ($d = 120$ нм) – C_{60} ($d = 300$ нм) – Ti ($d = 150$ нм), $T_{\text{подл}} = 293$ К	100	2,937	4,741
	002		
Плёнка Ti ($d = 100$ нм) – C_{60} ($d = 150$ нм) – Ti ($d = 60$ нм), $T_{\text{подл}} = 423$ К	100	2,951	4,699
	002		



а)



б)

Рис. 1. Дифрактограммы однослойных плёнок Ti – C₆₀, осаждённых на окисленный кремний: а – 40 мас.% Ti; б – 80

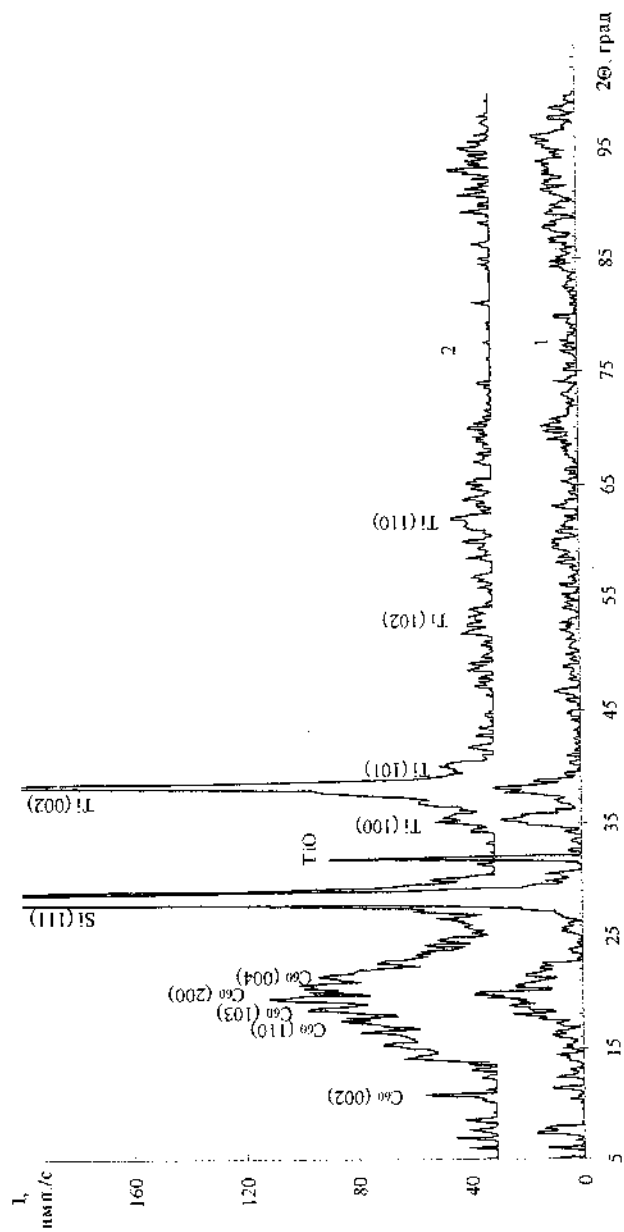


Рис. 2. Дифрактограммы трёхслойных плёнок Ti – C₆₀ – Ti, осаждённых на окисленный кремний: 1 – Ti ($d = 120$ нм) – C₆₀ ($d = 300$ нм) – Ti ($d = 150$ нм), $T_{\text{полл}} = 293$ К; 2 – Ti ($d = 100$ нм) – C₆₀ ($d = 150$ нм) – Ti ($d = 60$ нм), $T_{\text{полл}} = 423$ К

При осаждении трёхслойных плёнок титан – фуллерен – титан на холодную подложку возникают внутренние механические напряжения на границе раздела слоёв, приводящие к отслаиванию плёнки, при этом отслаивание происходит направленно и синусоидально (рис. 3). Такой характер отслаивания, по-видимому, обусловлен анизотропией упругих констант титана, а также несоответствием параметров решеток Ti и C₆₀. Как показал расчёт, напряжения несоответствия, возникающие на границе раздела слоев титана и фуллерита, могут достигать значений 25 – 30 ГПа (табл. 1).

Следовало ожидать, что механические напряжения, вызываемые несоответствием параметров решетки металлической и фуллеритовой фаз, будут усилены за счет различия коэффициентов линейного расширения ($\alpha_{Ti} = 8,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{C_{60}} = 40 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Однако при осаждении трёхслойных плёнок титан – фуллерен – титан на подогреваемую подложку формируются адгезионно-устойчивые слои. По-видимому, механические напряжения распределяются по толщине плёнки за счёт диффузионных процессов. При осаждении фуллеритовой плёнки на подогреваемый титан молекулы фуллерена могут некоторое время мигрировать по поверхности, занимая положения с минимумом межфазной энергии. Аналогично атомы титана при конденсации на нагретую фуллеритовую поверхность встраиваются в решётку фуллерита так, что обеспечивают распределение деформации по толщине плёнки. При получении однослойных плёнок титан – фуллерен величина внутренних механических напряжений и адгезионная устойчивость определяются соотношением компонентов. Так, при массовой доле Ti 40 % титановая фаза рентгеноаморфна и плёнка адгезионно устойчива, при увеличении концентрации Ti до 80 % на дифрактограмме появляются пики титана, однако сама плёнка отслаивается (рис. 3).

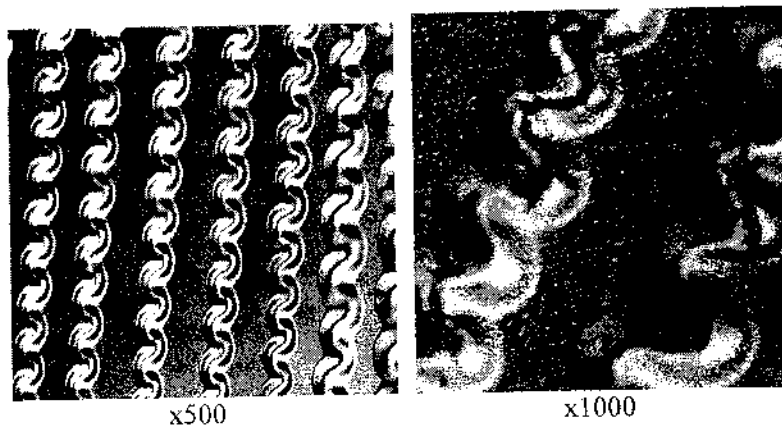


Рис. 3. Морфология поверхности плёнок титан – фуллерен ($N_{Ti} = 80\%$)

Таким образом, при осаждении однослойных и трехслойных титан-фуллереновых плёнок на холодную подложку формируется рентгеноаморфная структура Ti, при этом возникают большие внутренние механические напряжения на межфазных границах, которые в результате релаксации приводят к отслаиванию отдельных участков плёнки. Плёнки, осажденные на подогретую подложку ($T_{подл} = 423\text{ K}$), адгезионно устойчивые и имеют поликристаллическую структуру.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф01-116).

Литература

1. Kulikovskiy V., Franc F., Deineka A., Vorliček V., Jastrabik L. Stress evolution in Ti – C:H films // J. Phys. D. 2000. Vol. 336, № 22. P. 2880–2883.
2. Шпилевский Э. М., Баран Л. В., Окатова Г. П. Взаимодействие фуллеренов C_{60} с титаном и медью в плёночных структурах при отжиге в вакууме // Материалы IX науч.-техн. конф. «Вакуумная наука и техника», 17-24 сентября 2002 г., Судак. М.: МИЭМ, 2002. С. 293–297.

3. Бокштейн Б. С., Петелин А. Л. Влияние напряжений на диффузионную проницаемость тонких плёнок // Поверхность: физика, химия, механика. 1993. № 5. С. 31–34.
4. Тхорик Ю. А., Хазан Л. С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. – Киев: Наукова думка, 1983. 304 с.
5. Королёв Ю. М., Козлов В. В., Поликарпов В. М., Антипов Е. М. Рентгенографическая характеристика и фазовый состав фуллерена C_{60} // Докл. РАН. 2000. Т. 374, № 1. С. 74–78.
6. Архангельский И. В., Скокан Е. В., Великодный Ю. А., Чернышев В. В., Сидоров Л. Н. Синтез гексагональной плотноупакованной фазы фуллерита C_{60} // Докл. РАН. 1998. Т. 363, № 4. С. 494–496.

INTERNAL MECHANICAL STRESS IN FILMS OF TITAN - FULLERENE

E. M. Shpilevsky¹, L. V. Baran², G. P. Okatova³

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, shpilevsky@itmo.by

²Belarusian State University, Minsk, Belarus; brlv@mail.ru

³НИИ Порошковой Металлургии, Минск, Беларусь; gppo@mail.ru

The internal mechanical stresses and morphology in titan – fullerene films has been determined using the methods of X-ray diffraction and metallography. The films were prepared using the method of the vacuum thermal evaporation. We found that large mechanical stresses on interface contacting phase appeared by the condensation of films on cold substrate. The adhesion strength layer formed by condensation of films on warm substrate.

**ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ТОКОВ
НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
НИКЕЛЬ – ФУЛЛЕРЕНЫ**

**Л. К. Кушнер¹, А. А. Хмыль¹, А. П. Достанко¹,
Э. М. Шпилевский²**

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

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

Исследованы закономерности формирования электрохимических покрытий никель – фуллерены на периодических токах. Установлено, что включение в никелевую матрицу 0,2 – 0,8 мас.% фуллеренов и использование нестационарных режимов электролиза позволяют получать покрытия с высокими трибологическими свойствами. Микротвёрдость осадков возрастает до 4500 МПа, объёмный износ уменьшается в 2 – 5 раз, а коэффициент трения снижается с 0,60 до 0,20-0,16.

Установлено [1-3], что включение в состав гальванического никелевого покрытия фуллеренов приводит к значительному улучшению трибологических свойств. Нестационарный электролиз расширяет технологические возможности управления свойствами тонких плёнок [4]. Целью работы является изучение закономерностей формирования, состава, структуры и физико-механических свойств композиционных электрохимических покрытий (КЭП) никель - фуллерены, полученных на периодиче-

ских токах. Исследование процесса проводили в сульфатно-хлоридном электролите никелирования (300 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 60 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л H_3BO_3 ; pH 4,0), содержащем 0,05 – 1 г/л фуллеренов. Диспергирование фуллеренов в электролите осуществляли с помощью ультразвука. Тонкие плёнки получали на программно-управляемой установке нестационарного электролиза как на постоянном, так и на импульсно-реверсных токах. Частота следования импульсов изменялась от 0,1 до 25 Гц, длительность импульса и паузы – от 5000 до 20 мс, средняя плотность тока – от 1 до 10 А/дм².

Как показали проведенные исследования, с увеличением концентрации фуллеренов в электролите от 0 до 1 г/л содержание углерода в осадке возрастает от 0,11 до 1,2 мас.% [3, 4], а с уменьшением плотности тока i_k наблюдается заметное обогащение никеля частицами фуллеренов (рис. 1). Это объясняется тем, что контактирующие с поверхностью катода частицы могут перемещаться без вхождения в кристаллическую структуру по его поверхности под действием гидродинамических сил и выделяющегося водорода. С увеличением i_k количество выделяющегося на катоде водорода возрастает и препятствует включению фуллеренов в матрицу. Изменяя форму поляризующего тока и регулируя его параметры, можно оперативно и просто управлять электродным потенциалом, перераспределением парциальных токов разряда компонентов электролита, а следовательно, в желаемом направлении изменять состав и свойства покрытия в относительно широких пределах. Так, с увеличением скважности импульсного тока от 1,25 до 5 наблюдается снижение массовой доли углерода в осадке с 0,46 до 0,18 % (рис. 2). Это, по-видимому, обусловлено резким повышением мгновенного значения плотности тока. Частота импульсов не оказывает существенного влияния на состав КЭП.

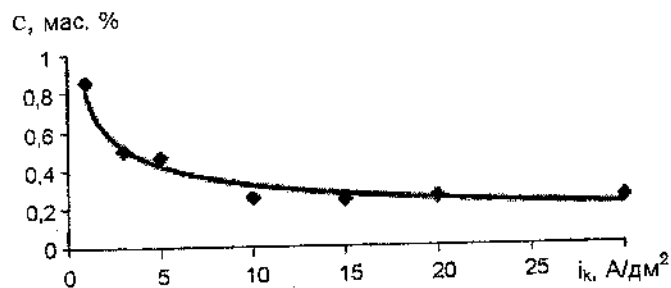


Рис. 1. Зависимость массовой доли углерода в КЭП от плотности тока

Реверсирование тока способствует улучшению качества покрытий и приводит к снижению содержания углерода в осадке по сравнению с постоянным током, причём с увеличением соотношения длительностей прямого и обратного токов массовая доля дисперсной фазы (ДФ) в КЭП возрастает ($c = 0,17 - 0,22 \%$).

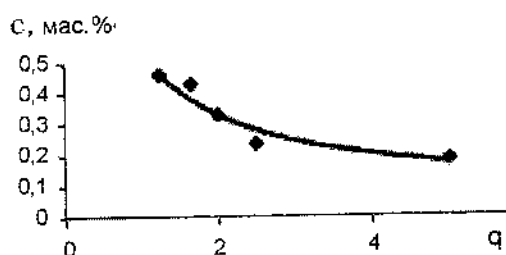


Рис. 2. Влияние скважности импульсного тока на массовую долю углерода в покрытии

Проведённые исследования позволили также установить, что введение дисперсной фазы в электролит никелирования изменяет поляризацию катода. Это обусловлено как деполяризующим (вследствие движения частиц, уноса пузырьков водорода и обновления электролита в прикатодном пространстве), так и сверхполяризующим (из-за адсорбции частиц, диффузионного ограничения) воздействием полидисперсных фуллеренов.

Поляризация растёт при экранировании поверхности адсорбируемыми нейтральными частицами, что приводит к снижению активности ионов, и понижается при увеличении активности поверхности электрода в результате адсорбции электропроводящих частиц. Кроме того, частицы фуллеренов в результате своего движения в электролите способствуют выравниванию pH в прикатодном слое и в объёме электролита, отрыву пузырьков водорода от поверхности катода, а значит, увеличению эффективной поверхности электроосажденного никеля. Это позволяет расширить предел рабочих плотностей тока до 70 – 80 А/дм².

Как установлено при исследовании начальных стадий электрокристаллизации никеля в присутствии частиц фуллеренов, энергия образования трёхмерного зародыша КЭП ниже, чем для никеля (соответственно 1,489 и 1,824 В). Следовательно, скорость зародышеобразования выше при электрокристаллизации из суспензии. Дисперсная фаза оказывает активирующее воздействие на процесс зародышеобразования и повышает средство осаждаемого покрытия к чужеродной подложке. Использование 0,1 г/л фуллеренов позволяет снизить радиус зародышей в 2 – 3 раза, увеличить их количество на подложке и тем самым значительно интенсифицировать процесс электроосаждения.

Структура КЭП формируется в условиях сложного влияния различных факторов, определяющих количество неметаллических включений, виды и характер дефектов, что создает разнообразие структурных форм покрытий, а следовательно, обуславливает и качество КЭП, их физико-механические свойства.

Покрытия с фуллеренами имеют более матовый, велюровый вид, в них отсутствуют ямки питтинга. Введение в электролит фуллеренов приводит к уменьшению разнородности и размера зерна, так как частицы препятствуют росту зёрен матрицы. С увеличением концентрации C₆₀ наблюдается уменьшение среднего размера зерна, снижение степени текстурированности тонких плёнок и значений внутренних напряжений.

Наиболее сильное влияние на структуру КЭП оказывают нестационарные режимы электролиза. Наблюдается повышение степени текстурированности и плотности упаковки кристаллитов, формирование более сглаженного микрорельефа.

Микротвёрдость гальванических покрытий в значительной степени зависит от состава электролита и режима электролиза, что обусловлено изменением размера зерна плёнки, количества дислокаций, содержания примесей и т. д. Дисперсные материалы, внедряясь в электролитически осаждаемый металл или контактируя с его поверхностью, нарушают кристаллическую структуру и образуют дефекты (дислокации, вакансии) в кристаллической решетке, препятствуют движению дислокаций и росту кристаллов, что приводит к упрочнению металла.

С ростом концентрации в электролите ДФ до 1 г/л происходит повышение микротвёрдости КЭП при 50 °С от 2180 до 3020 МПа. Снижение температуры электролита до 20 °С обеспечивает увеличение микротвёрдости до 4400 МПа. Применение импульсного тока позволяет повысить твёрдость до 4500 МПа (при скважности 1,25), более высокая скважность импульсов снижает микротвёрдость. Микротвёрдость осадков, полученных на реверсированном токе, колеблется от 1880 до 3100 МПа и снижается с увеличением длительности прямого импульса.

Исследование износостойкости проводили на устройстве, обеспечивающем возвратно-поступательное движение стальной сферы по поверхности образца со скоростью 5 мм/с, при нагрузке 1 Н, с последующим измерением ширины и глубины дорожки трения и определением объёмного износа за один цикл и среднего значения коэффициента трения. На рис. 3 приведены зависимости износостойкости от концентрации фуллеренов в электролите.

Полученные данные показывают, что при концентрации добавки 0,1 г/л объёмный износ в зависимости от режима электролиза в 1,5 – 2 раза снижается по сравнению с чистым никелем (табл. 1).

В условиях трения на воздухе без смазочного материала наблюдается также снижение коэффициента трения k с 0,6 (для никеля) до 0,18 – 0,28 для КЭП (рис. 4). Значение коэффициента трения увеличивается с ростом плотности тока и скважности импульсов. Покрытия, полученные при различных параметрах реверсированного тока, имеют коэффициент трения, равный 0,2.

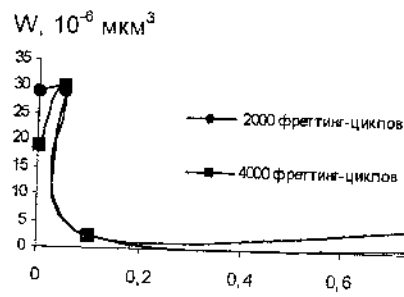


Рис. 3. Влияние концентрации фуллеренов в электролите на износостойкость КЭП

Таким образом, при трении без смазочного материала смазочные свойства фуллеренов даже в небольших массовых долях (0,1 – 0,7 %) существенно уменьшают коэффициент трения, так как в этом случае твёрдые частицы и контртело разделены мягкой смазочной плёнкой, т.е. включение дисперсной фазы обеспечивает КЭП высокие антифрикционные свойства. Применение смазочного материала приводит к снижению объёмного износа в 1,5 – 5 раз, причём коэффициент трения композиционных покрытий практически не изменяется (0,18 – 0,2), в то время как для никелевых покрытий он уменьшается с 0,6 до 0,24 (рис. 5).

Включение фуллеренов в никелевое покрытие существенно не изменяет значение контактного электросопротивления. Оно практически не зависит от плотности тока (2,87 – 3,33 мОм по сравнению с 3,20 мОм для чистого никеля). Снижение температуры электролита с 50 до 20 °С приводит к росту R_k от 3,33 до 4,13 мОм. С увеличением скважности импульсного тока наблюдается снижение R_k с 3,87 до 3,47 мОм.

Таблица 1

Влияние условий электролиза на трибологические свойства КЭП никель – фуллерены

Режим электролиза	Без смазки		Со смазкой	
	W , 10^{-6} мкм ³	k	W , 10^{-6} мкм ³	k
ПТ, никель	8,8	0,60	3,4	0,24
КЭП, ПТ, 5 А/дм ²	4,1	0,20	2,4	0,18
КЭП, ПТ, 1 А/дм ²	3,7	0,16 – 0,25	–	–
КЭП, ПТ, 10 А/дм ²	4,5	0,24 – 0,30	–	–
ИТ, $\tau_n:\tau_p=80:20$ мс	4,5	0,20	2,1	0,20
ИТ, $\tau_n:\tau_p=40:60$ мс	3,1	0,27 – 0,32	–	–
ИТ, $\tau_n:\tau_p=20:80$ мс	7,4	0,15 – 0,28	3,3	0,18
РТ, $\tau_{пр}:\tau_{об}=1000:200$ мс	1,4	0,20	0,5	0,18
РТ, $\tau_{пр}:\tau_{об}=1000:100$ мс	2,2	0,20	1,4	0,20
РТ, $\tau_{пр}:\tau_{об}=5000:1000$ мс	2,4	0,20	1,4	0,19

ПТ – постоянный ток, ИТ – импульсный ток, РТ – реверсивный ток.

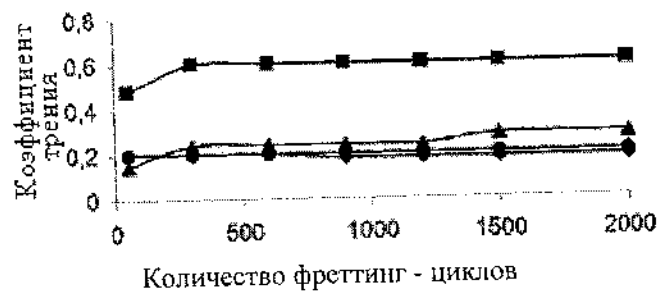


Рис. 4. Влияние состава электролита и режима электролиза на значение коэффициента трения (без смазочного материала). $C_{\text{фулл}} = 0,1$ г/л; $T = 50$ °С; $i_{k \text{ фр}} = 5$ А/дм². ■ – ПТ, никель; ▲ – ИТ; ● – ИТ, $\tau_n:\tau_p = 20 : 80$ мс; ◆ – РТ, $\tau_{пр}:\tau_{об} = 1000 : 200$ мс

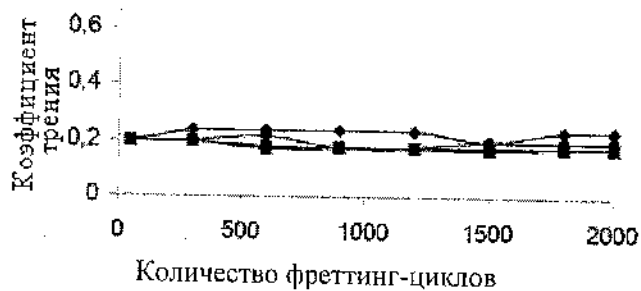


Рис. 5. Влияние состава электролита и режима электролиза на величину коэффициента трения (в присутствии смазочного материала). $C_{\text{фул}} = 0,1 \text{ г/л}$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $i_{k \text{ ср}} = 5 \text{ А/дм}^2$. ■ – ПТ, никель; ▲ – ПТ; ● – ИТ, $\tau_{\text{н}}:\tau_{\text{к}} = 20 : 80 \text{ мс}$; ◆ – РТ, $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{об}} = 1000 : 200 \text{ мс}$

Дисперсная фаза не ухудшает смачиваемость припоем КЭП. Коэффициент растекания ПОС-61 для никеля равен 0,8, а для КЭП никель – фуллерены находится в пределах 0,78 – 0,86 в зависимости от плотности катодного тока.

Анализ полученных данных показывает, что формирование КЭП никель - фуллерены на периодических токах обеспечивает получение износостойких тонкопленочных материалов с заданными электрофизическими свойствами.

Литература

1. Хмыль А. А., Достанко А. П., Емельянов В. А., Шапчиц А. В., Шпилевский М. Э. Свойства композиционных покрытий никель - фуллерен, осаждённых электрохимическим способом // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2000. С. 83–90.
2. Кушнер Л. К., Хмыль А.А. Влияние фуллеренов на состав и свойства композиционных покрытий на основе никеля // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск: БГУ, 2002. С. 101–102.

3. Кушнер Л. К., Хмыль А.А., Апенько О.Г. Исследование физико-механических свойств покрытий никель - фуллерен // Изв. Белорусской инженерной академии. 2002. Т.2, №2. С. 64–66.
4. Хмыль А. А., Сосновская Л. Б., Кушнер Л. К., Малюш М. М. Исследование процесса электрохимического соосаждения никеля с фуллеренами // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск: БГУ, 2002. С. 99–101.

**INFLUENCE OF THE PERIODICAL CURRENTS ON THE
FORMATION COMPOSITE ELECTROCHEMICAL
COATINGS NICKEL-FULLEREN**

L. K. Kushner¹, A. A. Khmyl¹, A. P. Dostanko¹, E. M. Shpilevsky²

¹Belarusian state university of informatics and radioelectronics,
Minsk, Belarus

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

The regularities of formation, structure and physico-mechanical properties of composite electrochemical coverings (CEC) nickel-fulleren on periodic currents are investigated. It is established, that the inclusion in nickel matrix 0,2 – 0,8 mass.% fullerenes and use of non-stationary electrolysis modes allows to receive coverings with adjustable structure and tribological properties. The microhardness of deposits grows up to 4500 MPa, the wearproofness indecreases in 2-5 times, and factor of friction is reduced with 0,6 up to 0,16 – 0,2.

SURFACE ENERGY OF METAL-FULLERENE FILMS

L. Yu. Ostrovskaya¹, V. M. Perevertailo¹, L. A. Matveeva²,
O. S. Litvin², E. M. Shpilevsky³, M. E. Shpilevsky³

¹Institute of Superhard Materials, Kiev, Ukraine; pol@ism.kiev.ua

²Institute of Semiconductor Physics, Kiev, Ukraine;
matveeva@isp.kiev.ua

³A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus; shpilevsky@itmo.by

Surface properties of fullerene and metal-fullerene films have been studied using AFM and wetting (sessile drop) methods. The influence of morphology, surface roughness and doping metal (Cu, Sn, Al, Ti) concentrations on the values of contact angles of wetting with polar and nonpolar liquids under normal conditions has been revealed. Based on contact angle measurements the free surface energy of these films has been estimated by Fowkes method. Comparison analysis of the results obtained for fullerene films and those for monocrystalline diamond and diamond films (sp^3 -bonded carbon), monocrystalline graphite (sp^2 -bonded carbon) suggests that the wetting method is not only structure-sensitive, but bond-sensitive too and may be used for carbon film quality assessment.

Introduction

Metal-fullerene films deposited in a vacuum represent one of the type of nanostructure materials. Nanostructure materials possess unique physical properties, which recently have brought about a new promising line of fundamental and applied investigations [1]. The prospects for using fullerene-containing materials are tremendous [2-4]. Fullerenes can act as hydrogen accumulators; photosensi-

tive elements; sorbents; as molecular bearings; as a solid lubrication and as additives to liquid lubricating materials; in biomedicine (titanium fullerene films as coatings for endoprosthesis); as the high-temperature superconductors of a simple composition (A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs$)); in devices for processing optical information and phase-conjugate reflections; for optical pulse compression in the nanosecond region of pulse length; in devices for image reconstruction, doubling and trebling of the incident radiation frequency; as a new material for photoresist masking layer.

To use fullerenes in all the above applications, a comprehensive information of fullerene surface properties (chemical composition, structure, topography, chemical bonds between atomic particles, and free surface energy that defines the surface reactivity) is needed. It is important that this information is obtained from a sufficiently thin region of the material (about a few monatomic layers). In our opinion the sessile-drop method is the most suitable for this purpose [5]. For prediction of properties and applications of nanomaterials it is especially important to know the surface energy value.

In this paper we present the results of our investigations of the surface properties of fullerene and metal-fullerene films using the wetting (sessile drop) method in combination with AFM method. Based on the contact angles measurements the free surface energy of these films has been estimated.

Experimental details

Metal-fullerene films of 50...400 nm thickness have been produced [6] by thermal spraying of Cu, Al, Sn, Ti and C_{60} onto mono- and polycrystalline Si and glass substrates in a vacuum of 10^{-4} Pa. The presence of C_{60} in the composite has been controlled by the 1470 cm^{-1} line in Raman spectra. As fullerenes start to sublime at a temperature below 700 K and the temperature of the metal vaporisation is far above, we have used two evaporators. To produce films with various fullerene concentrations, we have used atomic-molecular fluxes of components with different densities. The different flux densities have been achieved by the regulation of the evaporator temperature and variation of the evaporator position with respect to a substrate. The necessary concentration of C_{60} in the film was achieved by maintaining a certain ratio between the rates of de-

livery of fullerenes and metal atoms. The optical interferometry was used to measure the film thickness. The surface nanomorphology was studied by AFM in the contact mode.

Measurements of the contact angle (θ) for water on films were conducted as a function of the thickness, roughness and topography of the film. Two liquids of different polarity have been used for measurements: the doubly distilled water, for which the dipole moment is $\mu = 1,84$ D and glycerine with $\mu = 0,28$ D. The liquids used are characterized by the absence of chemical interaction with carbon. The wettability in contact systems of this type is due to van der Waals forces solely and is defined by the presence of free unsaturated valences of surface carbon atoms. The advancing contact angles have been measured by the sessile drop method to be 293 ± 2 K. The drop diameter was $0,8 - 1$ mm. The accuracy of the contact angle measurements was within $\pm 2^\circ$. The free surface energy of fullerene films has been evaluated by Fowkes equation [7] using measured values of wetting angle:

$$W_a = \sqrt{\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p} + \sqrt{\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta),$$

where W_a is the work of adhesion; γ_{lv}^p , γ_{lv}^d , γ_{sv}^p , γ_{sv}^d are polar and dispersed components of the liquid and solid phases, respectively.

Fowkes assumed that the free surface energy could be represented as a superposition of a polar and dispersed components:

$$\gamma_i = \gamma_i^p + \gamma_i^d.$$

Thus, a set of equations for two liquids (water and glycerine) with known polar and dispersed components is solved.

Results and discussion

Figure 1 shows the AFM image of a C_{60} film. The film surface is highly homogeneously smooth ($R_a = 0,9$ nm). The contact angle on a C_{60} film (50 to 400 nm thick) for water regardless of the substrate (Si mono-, Si-polycrystalline, glass) is constant and has the value of $80 \pm 2^\circ$. An increase of the graphite component (sp^2 hybridized state

of carbon) in the film structure (according to Raman spectroscopy) due to a change in the deposit conditions, increases the contact angle for water from 80° to 92° . This value exceeds even the contact angle for water on the basal plane of monocrystalline graphite.

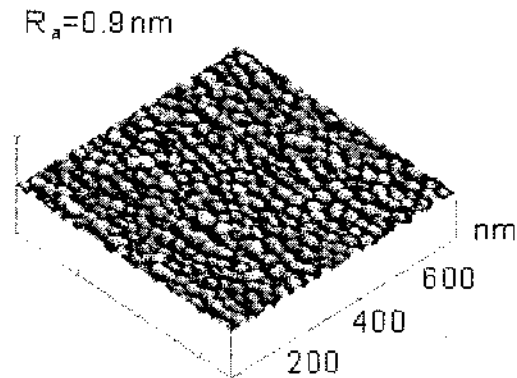


Fig. 1. AFM examination of a C_{60} film

Figure 2 shows the AFM images of Me- C_{60} films. Nanostructure of these films surface is defined by its composition. With low ($\leq 20 \text{ wt\%}$) concentrations C_{60} , metal grains are distinctly cut. The following shapes are observed [8]: elongated domes (Cu), tetrahedral pyramids (Ti), and hemisphere (Sn, Al). The fullerene phase is distributed between grains along the boundaries. It has been found experimentally that an increase in C_{60} content of a Me- C_{60} film decreases the size of metal grains, which manifests itself in a decrease of the contact angle (Fig. 3). At a C_{60} concentration of $\geq 80 \text{ wt\%}$, the film surface becomes smooth and topograms exhibit the homogeneous finely dispersed phase. A decrease in a grain size with an increase of fullerene concentration is attributable to a low mobility of C_{60} molecules on the surface of a growing film and to the fact that they restrict the migration of the metal atoms. Thus, an addition of fullerenes to alloys can be a way of developing nanostructure materials.

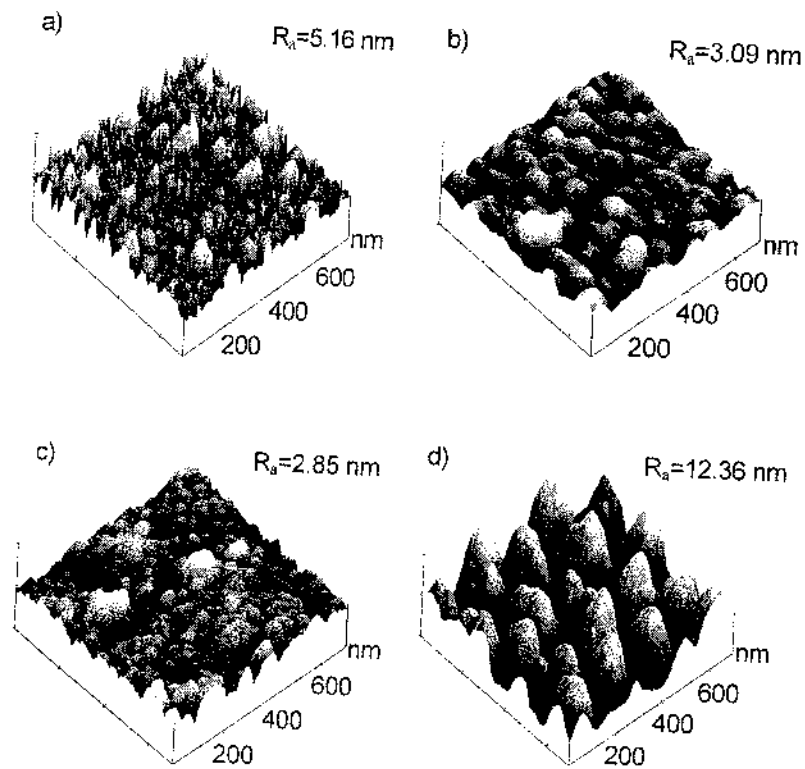


Fig. 2. AFM examination of 50Cu - C₆₀ (a), 20Sn - C₆₀ (b), 50Al - C₆₀ (c), and Ti - C₆₀ (d) films

Capillary properties of the film-liquid system depend on the size of the film structure units and its composition. The dependences of the wetting angles for water on Me-C₆₀ films on the concentration of doping metals (Cu, Al) in the film are shown in Fig. 4. The type of the dependence has been found to be defined by the character of the interaction between the system component. The mechanism of variation of contact angles for doping metals, which form (Al, Ti) and do not form (Cu, Sn) carbides, are essentially different.

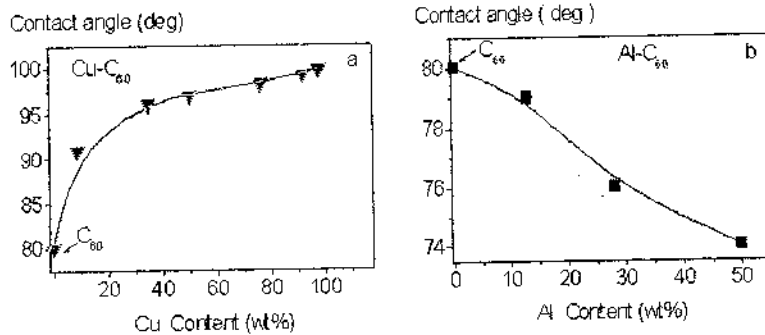


Fig. 3. Effect of Cu (a) and Al (b) content on wettability of Me-C₆₀ films with water

It follows from Fig. 4a that a monotone increase in the wetting angle over the whole range of Cu concentration takes place, whereas an increase of Al content of the the Al-C₆₀ film reduces the contact angle despite the fact that roughness increases for both cases. The variation of γ is of another nature (Fig. 5). Low additions of Cu (no more than 10 wt%) do not change the γ value, additions above 10 wt% halves the γ value, which is indicative of a decrease in reactivity of the film surface (Fig. 4, a).

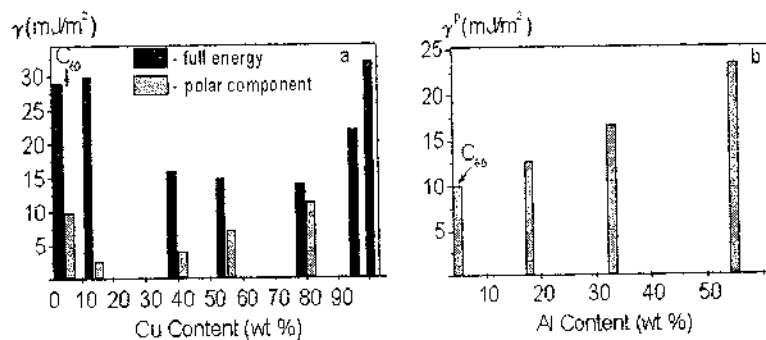


Fig. 4. Variations of full surface energy values and its polar component, Me concentration in Me-C₆₀ films

As soon as Cu becomes essentially dominated (~80 wt%) in the film, the γ value increases and the resulting value is characteristic

of dispersed amorphous copper. Thus, in the concentration range from 20 to 80 wt%, Cu halves the surface tension of the fullerene film. This is due to the fact that, being very small in size (0,12 nm), copper atoms enter readily into a rather loose structure of fullerite (for each molecule of C_{60} there are one octahedral and two tetrahedral interstices [9]) as a dopant saturating the dangling bonds and reducing the γ . Besides, the mechanism of the copper incapsulation into the internal void of a C_{60} molecule (about 0,7 nm in size) differs from the mechanism of entering of other metals. Forming no stable carbides, a Cu atom does not shift relative to the center of fullerene and the permanent dipole moment does not appear, as it is the case with carbide-forming Ti and Al. It is seen from Fig. 4b that an increase in Al concentration decreases the contact angle of wetting with water because of the increase in the polar component of the surface energy (Fig. 4, b) caused by appearance of dipoles during the formation of Al-C bonds. Thus, our experiments show that in the range of roughness under study, the deciding factor in the wetting of metal-fullerene films with a polar liquid is not a microrelief of the surface, but a change in the polar and nonpolar components of the film surface tension (table 1).

Table 1

Contact angle, free surface energy for C_{60} , Me- C_{60} films and graphite under wetting with water and glycerine

Sample	Wetting angle θ , deg.		Free surface energy γ , mJ/m ²		
	Water	Glycerine	γ^d	γ^p	$\gamma^d + \gamma^p$
Graphite (basal plane)	86 ± 2	65 [10]	45 [10]	1 [10]	46 [10]
C_{60}	80 ± 2	71 ± 2	18	10	28
50Cu- C_{60}	96 ± 2	91 ± 2	8	7	15
20Sn- C_{60}	83 ± 2	71 ± 2	24	6	30
50Al- C_{60}	74 ± 2	73 ± 2	7	23	30

It is seen that fullerene films are more hydrophilic than monocrystalline graphite, hydrogenated diamond film [11] (1) and more hydrophobic than a-C:H films, (111) diamond single crystal

[12] (2) and oxidized diamond film [11] (3). The position of C₆₀ on the curve allows the suggestion that hybridization of carbon atoms in the fullerite structure is not sp² (as for graphite) but spⁿ, where n > 2. Ref. [13] reports the sp^{2.278} electronic configuration of carbon atoms in fullerene (because of the deviation from planarity and distortion of bonds).

Conclusions

1. The wettability of fullerene and metal-fullerene films with liquids of different polarities (water, glycerine) was investigated by measuring the contact angle using the sessile drop method under normal conditions as a function of the morphology, thickness and roughness of the film surface. Using measured values of wetting angles, we have evaluated the free surface energies of these films by the Fowkes equation.

2. The contact angle on a fullerene film (50 to 400 nm thick) for water regardless of the substrate (Si mono-, Si-polycrystalline, glass) is constant and has the value of 80° ± 2° and the free surface energy value is 28 mJ/m².

3. The wettability and surface tension of composite Me-C₆₀ films depend on doping metals and their concentration. Carbide-forming metals (Al, Ti) essentially increase the polar component of the free surface energy due to the appearance of dipoles in the formation of the Me-C₆₀ bonds, which results in better wetting with a polar liquid (water). Metals that form no carbides (Cu, Sn) do not generate dipoles and saturate dangling bonds. Hence, the surface energy of a fulleride (especially, its polar component) decreases (for Cu, it is halved).

4. The contact angle is a bond-sensitive parameter. So, an increase of the graphite component (sp² hybridized state of carbon) in the film structure increases the contact angle for water from 80 to 92°. From the data on wettability of fullerene films we have concluded that the hybridization of the electron atomic orbitals of carbon surface atoms differs from sp² (more exactly it is spⁿ, n > 2).

5. The wetting angle is an informative characteristic of the structure and the surface state of carbon film materials (disturbance, roughness, and presence of impurities in the near-surface layer) and may be used for carbon film quality assessment.

References

1. Svechnikov S. V. Materials with a cluster structure – new properties, new potentialities // Modern materials science of XXI century [in Russian]. Kiev: Naukova Dumka, 1998.
2. Shpilevsky M. E., Shpilevsky E. M., Stelmakh V. F. // Engineer Physical Journal. 2001. Vol. 74. No. 12. P. 106.
3. Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E., Matveeva L. A. New phase formation by vacuum condensation of metal and fullerenes // European Materials Research Society, 2000. Spring Meeting (Strasbourg, May 30 – June 2, 2000). Final book of abstracts. Strasbourg, 2000. P. 9.
4. Matveeva L. A., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E. Optical and electrical properties of metal-fullerene thin films // European Materials Research Society 2000 Spring Meeting (Strasbourg, May 30 – June 2, 2000). Final book of abstracts. Strasbourg, 2000. P. 26.
5. Adamson A. W. Physical Chemistry of Surface. New York: Wiley, 1990.
6. Shpilevski E. M., Baran L. V., Shpilevski M. E. Vacuum deposition of metal-fullerene films // Materials, Technologies, Tools [in Russian]. 1998. No. 3. P. 105.
7. Fowkes F. M. Chemistry and Physics of Interfaces // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 1–12.
8. Litvin P. M., Matveeva L. A., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E. Nanomorphology of the surface of thin metal-fullerene films // Mater. of VIII Int. Conf. on the Physics and Technology of Thin Films [in Russian]. Ivano-Frankovsk, Ukraine, 2001.
9. Shpak A. P., Kunitsky U. A., Karbovsky V. L. Cluster and Nanostructured Materials [in Russian]. Kiev, Ukraine: Akadempriodika, 2001.
10. Ogarev V. A. Wettability of graphite and vitrified carbon surfaces // Kolloidnyi Zhurnal. 1978. Vol. 40. P. 153.
11. Ostrovskaya L. Yu., Perevertailo V. M., Ralchenko V. G., et al. Wet-ting of diamond films: effect of surface hydrogenation and oxidation // J. Superhard Mater. 2001. No. 1. P. 62.

12. Hansen J. O., Copperthwaite R. G., Derry T. E., Pratt J. M. Tensiometric study of diamond (111) and (110) faces // J. Colloid. Interface Sci. 1989. Vol. 130. P. 347.
13. Haddon R. C. // Science. 1993. Vol. 261. P. 1545.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЁНОК

Л. Ю. Островская¹, В. М. Перевертайло¹, Л. А. Матвеева²,
О. С. Литвин², Э. М. Шпилевский³, М. Э. Шпилевский³

¹Институт сверхтвёрдых материалов, Киев, Украина;
rol@ism.kiev.ua

²Институт физики полупроводников, Киев, Украина;
matveeva@isp.kiev.ua

³Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Для прогнозирования свойств и области применения наноматериалов особенно важным является определение величины их поверхностной энергии. Поверхностные свойства фуллереновых и металл-фуллереновых плёнок были изучены с применением методов атомно-силовой микроскопии и смачивания (покоящейся капли). Изучалась смачиваемость плёнок при нормальных условиях жидкостями различной полярности (вода, глицерин) в зависимости от их морфологии, толщины и шероховатости. С использованием экспериментальных значений углов смачивания по уравнению Фоукса оценена свободная поверхностная энергия Me-C₆₀ плёнок.

Установлено, что смачиваемость и поверхностная энергия Me-C₆₀ плёнок зависят от типа и концентрации допирующих металлов. Карбидообразующие металлы (Al, Ti) существенно повышают полярную составляющую свободной поверхностной энергии за счет возникновения диполей при образовании Me-C связей, что приводит к увеличению смачивания полярной жидкостью (водой). Некарбидообразующие металлы (Cu, Sn), не образуя диполей, насыщают нескомпенсированные оборванные связи. В итоге поверхностная энергия фуллеридов (в особенности, полярная составляющая) понижается (для Cu – вдвое).

Показано, что угол смачивания может характеризовать структуру и состояние поверхностных атомов углерода в плёночных материалах.

**ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
НА ЧАСТИЦАХ Co, НАНЕСЁННЫХ НА SiO₂/Si₃N₄**

**Б. П. Тарасов¹, А. А. Володин¹, П. В. Фурсиков¹,
И. И. Ходос², Ю. А. Касумов², В. Т. Волков², А. Ю. Касумов²**

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия; btarasov@icp.ac.ru

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо
чистых материалов РАН, Черноголовка, Московская обл.,
Россия; khodos@ipmt-hpm.ac.ru

Показана возможность проведения комплексного изучения структурных и проводящих свойств единичных углеродных нанотрубок и нановолокон.

В последние десятилетия пристальное внимание исследователей обращено к проблемам синтеза, изучения различных свойств и применения углеродных наноструктур (УНС), к которым относятся углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные нанотрубки (УНТ) [1, 2]. Большой интерес вызывает направленный синтез и изучение свойств УНС, выращенных на металлических катализаторах, нанесённых на различные подложки. Целью данной работы являлось выращивание углеродных нанотрубок методом каталитического разложения углеводородов на металлических наночастицах Co, нанесённых на подложку из нитрида кремния. Методика изготовления подложек с последующим нанесением на них наночастиц Co подробно описана в работах [3, 4]. Схема изготовления SiO₂/Si₃N₄-подложки представлена на рис. 1. На монокристаллическую кремниевую пластину методом ВЧ-диодного распыления с двух сторон осаж-

дался слой Si_3N_4 . Затем на пластину наносился фоторезист. С помощью шаблона на фотоплёнке (разделенные «дорожками» квадратные участки 3×3 мм с «окнами» $1 \times 0,5$ мм в центре каждого) нанесенный фоторезист засвечивался и удалялся с незасвеченных мест пластины. После этого с мест, не защищенных фоторезистом, плёнка Si_3N_4 удалялась методом плазменного травления, фоторезист растворялся и получившаяся структура помещалась в раствор КОН. В результате пластина распадалась на отдельные участки с протравленными насквозь (до плёнки Si_3N_4 на другой стороне) «окнами». Затем сфокусированным ионным пучком (30 кэВ , Ga^+) в нитридной плёнке прямо под окном прорезалось сквозное отверстие длиной 100 мкм и толщиной менее 1 мкм . Далее на плёнку Si_3N_4 тем же методом ВЧ-диодного распыления наносился слой Co толщиной от $0,3$ до 2 нм , который после нанесения представлял собой островковые плёнки (рис. 2).

Синтез УНС проводился пиролизом CH_4 и C_2H_4 в проточном газовом реакторе в диапазоне температур $500 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ и при давлении $0,1 \text{ МПа}$. В качестве газов-разбавителей использовались аргон, водород и их смеси [5]. В ходе синтеза было установлено, что после нагревания образцов до температуры каталитического разложения этилена ($\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$) размер кластеров Co изменялся. При этом оказалось, что если толщина плёнки Co не превышала $0,6 \text{ нм}$, то количество кластеров увеличивалось, а их размер практически не менялся. Если же толщина Co была более 1 нм , то их размер существенно увеличивался (рис. 3).

Каталитический пиролиз этилена на наночастицах Co начинался уже при $550 \text{ }^\circ\text{C}$, но для роста нанотрубок с более совершенной структурой требуются более высокие температуры. Присутствие водорода в газовой смеси, подаваемой в реактор, подавляло образование аморфного пироуглерода и увеличивало длину и структурированность УНТ. В большинстве случаев углеродные наноструктуры имеют на своих концах частицы катализатора (рис. 4).

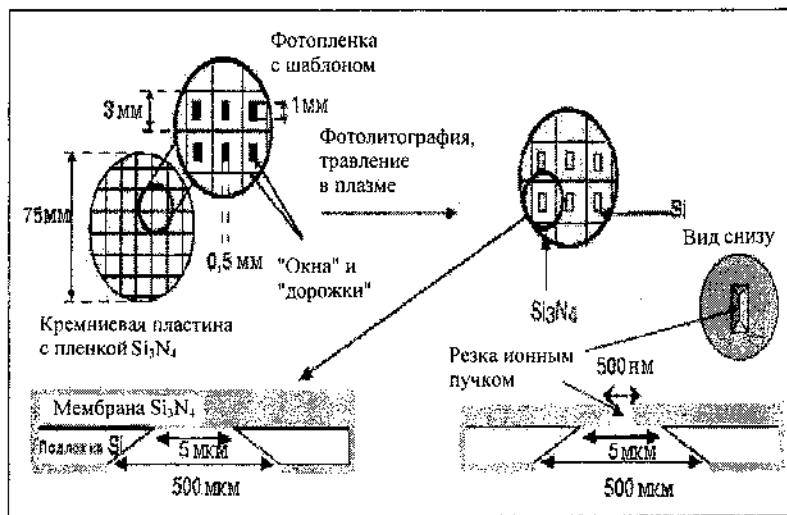


Рис. 1. Схема изготовления $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -подложки

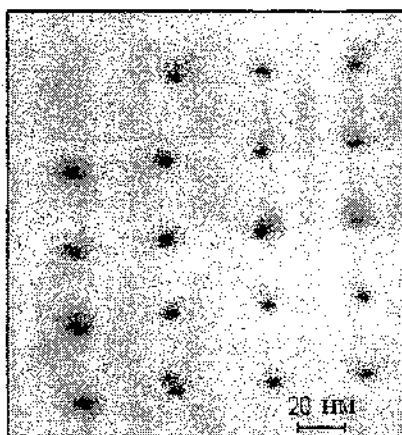


Рис. 2. Микрофотография частиц Co , нанесённых на $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -подложку

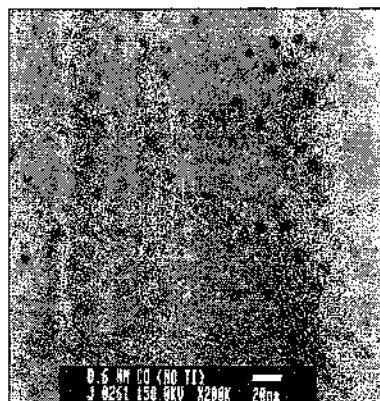


Рис. 3. Микрофотография кластеров Co после прогрева при $750\text{ }^\circ\text{C}$

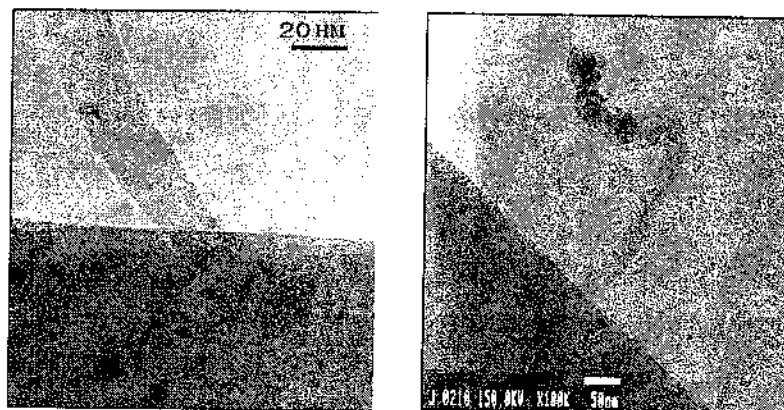


Рис. 4. Микрофотографии углеродных наноструктур, полученных пиролизом этилена

Результаты наших исследований о влиянии температуры пиролиза и состава подаваемой в реактор газовой смеси на процесс образования углеродных наноструктур в целом согласуются с механизмом их образования, предложенным, например, в [6]. На одной из поверхностей частиц Co происходит последовательный отрыв атомов водорода от хемосорбированной частицы углеводорода с последующим растворением атомов углерода в объёме металлической частицы и их диффузией к противоположной поверхности, на которой скапливается углерод и растут УНТ. Для их эффективного роста скорость накопления углерода должна превышать скорость подвода углерода из газовой фазы. В противном случае поверхность катализатора зауглероживается.

Из данных электронной микроскопии видно, что если рост нанотрубок осуществляется на частицах, находящихся в канале или на краю щели подложки, то в некоторых случаях углеродные нанотрубки образуют "мостик" через сквозную щель в тонкой не проводящей $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ мембране и замыкают противоположные края щели (рис. 5).

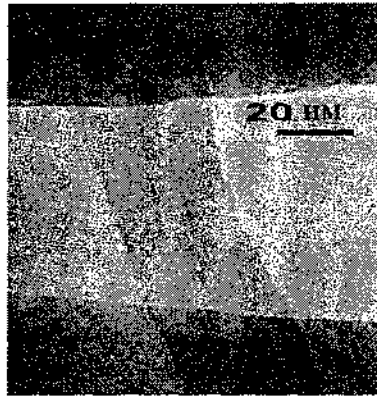


Рис. 5. “Мостик”, образованный растущей нанотрубкой

Таким образом, на основании результатов, полученных в данной работе, установлена возможность проведения комплексного изучения структурных и проводящих свойств единичных углеродных нанотрубок и нановолокон.

Работа поддержана грантами РФФИ, РАН и МНТЦ.

Литература

1. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
2. Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 10. С. 10.
3. Kasumov A. Yu., Khodos I. I., Ajayan P. M., Colliex C. // Europhys. Lett. 1996. Vol. 34. P. 429–434.
4. Kasumov A. Yu., Deblock R., Kociak M., Reulet B., Bouchiat H., Khodos I. I., Gorbатов Yu. B., Volkov V. T., Journet C., Burghard M. // Science. 1999. Vol. 284. P. 1508–1510.
5. Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. // Альтернативная энергетика и экология. 2002. № 6. С. 34.
6. Yang R. T., Chen J. P. // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 52.

**CULTIVATION CARBON NANOSTRUCTURES
ON PARTICLES Co PUT ON SiO₂/Si₃N₄**

**B.P. Tarasov¹, A.A. Volodin¹, P.V. Fursikov¹,
I.I. Hodos², J.A. Kasumov², V.T. Volkov², A.J. Kasumov²**

¹Institute of chemical physics problems of the RAS,
Chernogolovka, the Moscow region, Russia; btarasov@icp.ac.ru

²Institute of technology microelectronics problems and especially
materials of the Chernogolovka, the Moscow region,
Russia; khodos@ipmt-hpm.ac.ru

The opportunity of realization of complex studying of
structural and conducting properties individual carbon nanotubes
and nanofibers is shown.

**ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ СУЩЕСТВЕННОГО
УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ФУЛЛЕРЕНОВ В ДУГОВОМ
РАЗРЯДЕ**

В. И. Подгорный

Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Россия; podgvlad@psu.karelia.ru

Показано, что выход фуллеренов в режиме дуги с термокатодом более чем на порядок превышает их выход в режиме дуги с катодным пятном. В режиме дуги с термокатодом обнаружено формирование катодного депозита в виде геометрически правильного цилиндра. Использование этого образования в качестве анода приводит к значительному увеличению выхода фуллеренов.

Введение

Одним из самых распространенных методов получения фуллеренов является дуговой разряд с графитовыми электродами. При этом в качестве буферного газа обычно применяется гелий. В случае использования аргона выход фуллеренов из сажи не превышает 1–2% [1]. Цель настоящей работы – исследование возможности повышения эффективности дугового разряда в этом газе.

Экспериментальная установка и методика исследований

Исследования проводились с помощью водоохлаждаемой камеры цилиндрической формы, в которой с торцов в горизонтальном положении устанавливались графитовые стержни длиной 150 мм, диаметром 6 мм. Катодом служила плоская графитовая пластинка размером 30x15x5 мм, закрепленная на конце

одного из стержней. Другой стержень использовался как расходный анод. Он мог перемещаться вдоль своей оси. Камера располагалась внутри вакуумного колпака [2]. Межэлектродный зазор изменялся в пределах 0,1 – 10 мм. Длительность горения дуги варьировалась от 5 до 30 мин.

По окончании разряда сажа собиралась со стенок разрядной камеры, взвешивалась на аналитических весах и заливалась толуолом. После выдержки в течение 2 – 3 сут окрашенный экстракт сливался и в сажу добавлялся свежий толуол. Такая процедура повторялась несколько раз до тех пор, пока экстракт не оставался прозрачным в видимой области. Затем производилось выпаривание остатков растворителя при температуре $T \leq 500$ К и повторное взвешивание сажи.

Спектрофотометрические исследования окрашенных экстрактов осуществлялись на приборах СФ-26 и КФЖ-4. Рентгеноструктурные исследования сажи и катодных депозитов выполнялись на установке ДРОН-4 (использовались трубки с железным и медным анодом).

Результаты и обсуждение

При межэлектродном зазоре порядка 1 мм на катоде визуально наблюдалось ярко светящееся пятно диаметром около 5 мм, которое перемещалось по поверхности произвольным образом (чаще всего по небольшой окружности). Из пятна истекала более яркая, чем остальная часть плазмы, струя длиной до 5 мм, расширяясь к концу наподобие луча прожектора. Струя была направлена в основном под небольшим углом к аноду и стенкам камеры. С увеличением зазора до 8 – 10 мм диаметр пятна постепенно уменьшался примерно до 1 – 2 мм.

Интенсивность окраски экстракта сажи в толуоле была едва заметной. Зависимость оптического пропускания T экстракта от длины волны λ изображена в виде кривой 1 с небольшой ступенькой в области 480 нм и широким минимумом примерно при 330 нм (рис. 1). Максимумы поглощения в указанных

областях спектра характерны для фуллеренсодержащих экстрактов [2]. Спектральная зависимость пропускания экстракта, полученного в режиме дуги с термокатодом, изображена кривой 2, которая имеет характерные для фуллеренов минимумы λ_1 и λ_2 .

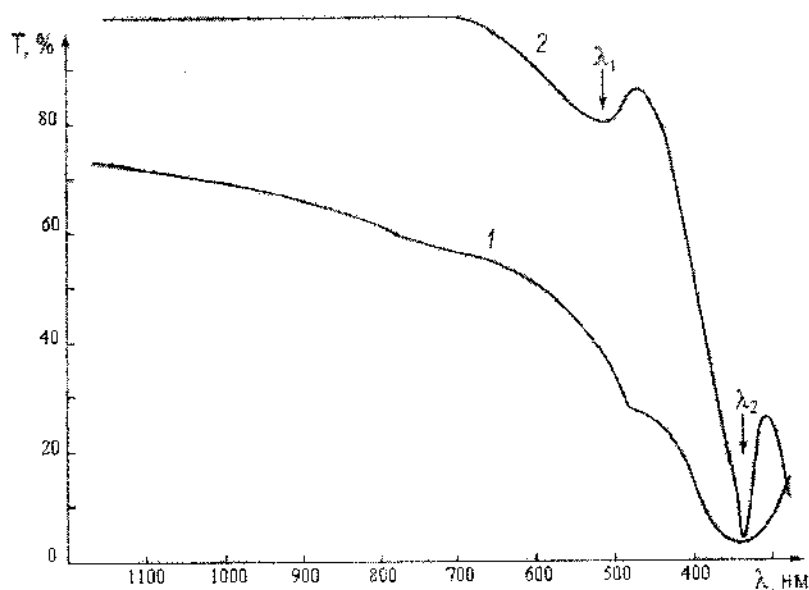


Рис. 1. Оптическое пропускание T экстракта для разных длин волн: 1 – в режиме дуги с катодным пятном; 2 – в режиме дуги с термокатодом

Зависимость относительного содержания фуллеренов $\alpha_{\text{отн}}$ в саже определялась по соотношению $\alpha_{\text{отн}} = (m_0 - m_1)/m_0$, где m_0 – масса исходной сажи, m_1 – масса той же сажи после экстракции молекул C_{60} и C_{70} толуолом. (Уместно заметить, что абсолютные величины m_0 и m_1 в наших исследованиях находились в пределах 30 – 90 мг.)

Зависимость выхода фуллеренов $\alpha_{\text{отн}}$ от давления аргона p , приведённая на рис. 2, отражает относительные значения и показывает в основном общее направление оптимизации дуго-

вого режима. На этом рисунке зависимость $\alpha_{\text{отн}}(p)$ (кривая 1) получена в режиме дуги с катодным пятном.

При уменьшении межэлектродного зазора до $d \leq 0,5$ мм катодное пятно исчезало и дуга переходила, очевидно, в режим работы с термокатодом [3]. В данном режиме на поверхности катода наблюдалось формирование катодного осадка (депозита) в виде цилиндра достаточно правильной формы. Скорость роста катодного осадка образования составляла 1,2–1,5 мм/мин. Причем в большинстве случаев устанавливался такой режим горения дуги, при котором величина зазора поддерживалась постоянной самопроизвольно и замыкания электродов не происходило. Максимальная длина выращенного цилиндра составляла 60 мм. Визуально он представлял собой достаточно пористое и хрупкое образование, состоящее из мелких спеченных кристалликов вещества серого цвета.

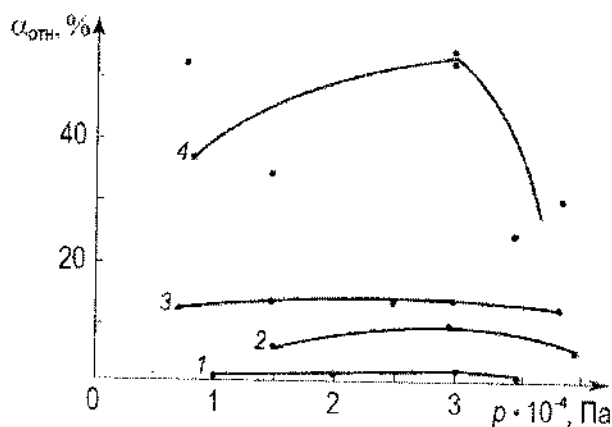


Рис. 2. Зависимость относительного содержания фуллеренов в саже $\alpha_{\text{отн}}$ от давления аргона p в следующих режимах: 1 – дуга с катодным пятном; 2 – дуга с термокатодом; 3 – катодный нарост в качестве анода, длительность горения дуги 30 мин; 4 – катодный нарост в качестве анода, длительность горения дуги 5 мин

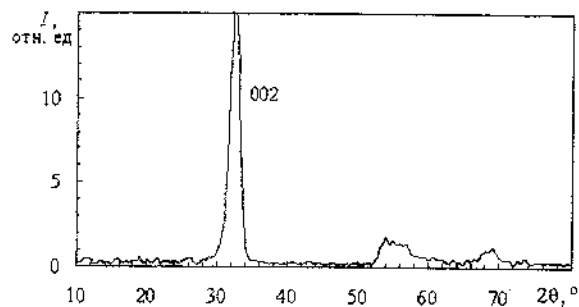


Рис. 3. Рентгенограмма катодного нароста

На рентгеновской дифрактограмме нароста (рис. 3) видны только основные рефлексы графита гексагональной и ромбоэдрической модификаций. Во время формирования нароста на водоохлаждаемых стенках камеры образуется небольшое количество сажи. Зависимость содержания фуллеренов $\alpha_{отн}(p)$ в саже в режиме дуги с термокатодом представлена кривой 2 (рис. 2).

Как следует из рисунка, в данном режиме выход фуллеренов намного больше, чем в режиме с катодным пятном, и приближается к значениям, характерным для разряда в среде гелия [1]. Полагаем, что этот эффект обусловлен следующим механизмом. Ионы с аномально высокой энергией, вылетающие из катодного пятна [4], «разбивают» образующиеся линейные и кольцевые структуры в зоне их формирования [5] и в целом оказывают негативное воздействие на образование фуллереноподобных структур. В случае гелиевой дуги указанное воздействие является минимальным из-за высокой подвижности ионов и атомов гелия, которые достаточно быстро передают избыток энергии водоохлаждаемой стенке. В аргоновой дуге скорость рассматриваемого процесса намного меньше и энергию аномальных ионов не удастся погасить до зоны формирования. По этой причине, несмотря на более высокую концентрацию атомов углерода в плазме дуги с катодным пятном, образование фуллеренов в ней менее вероятно, чем в режиме дуги с термокатодом.

После формирования на катоде нароста длиной 10 – 15 мм дуга выключалась и полярность электродов изменялась на противоположную. Затем устанавливалось необходимое давление аргона и производилось повторное зажигание дуги в режиме, когда нарост служил анодом. После полного сжигания нароста дуга выключалась и осуществлялся сбор сажи со стенок камеры. Кривая 3 на рис. 2 отражает зависимость $\alpha_{\text{отн}}(p)$, полученную в этом случае.

Если время горения дуги с обратной полярностью не превышало 5 мин, наблюдался аномально высокий выход фуллеренов - до 50 %. Зависимость представлена кривой 4 на рис. 2. Однако высокий выход фуллеренов отмечен при кратковременном режиме горения дуги. При длительной работе дуги величина $\alpha_{\text{отн}}$ снижалась до уровня значений $\alpha_{\text{отн}}$, отражающихся кривой 3. Одновременно изменялся катодный «гриб». Он несколько уменьшался в диаметре (по-видимому, вследствие процессов спекания), приобретал чёрный оттенок, его визуальная пористость также уменьшалась.

На дифрактограмме сажи, полученной при деструкции катодного «гриба» в дуге (рис. 4), выявляется аморфное гало с максимумом при углах дифракции $2\theta = 26^\circ$ и характерные рефлексы графита.

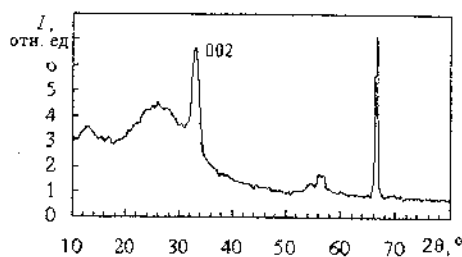


Рис. 4. Дифрактограмма сажи

Итак, полученные результаты указывают на зависимость выхода фуллеренов от состояния и структуры материала анода.

Выводы

В процессе исследования установлено:

1. Использование катодного депозита в качестве анода приводит к увеличению выхода фуллеренов в дуге.

2. В режиме дуги с термокатодом выход фуллеренов намного больше, чем в режиме с катодным пятном.

Автор выражает искреннюю признательность доцентам Л. А. Алешаной и А. Н. Яковлеву за проведение рентгеноструктурных измерений.

Литература

1. Афанасьев Д. В., Богданов А. А., Дюжев Г. А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ. 1997. Т. 67, вып. 2. С. 125–128.
2. Алешина Л. А., Подгорный В. И., Стефанович Г. Б. и др. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 9. С. 43–46.
3. Райзер Ф. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
4. Месяц Г. А., Баренгольц С. А. Механизм генерации аномальных ионов вакуумной дуги // УФН. 2002. Т. 172, вып. 10. С. 1113–1130.
5. Алексеев Н. И., Дюжев Г. А. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам // ЖТФ. 2002. Т. 72, вып. 5. С. 121–134.

ABOUT ONE WAY OF ESSENTIAL INCREASE OF OUTPUT FULLERENES IN THE ARC

V.I. Podgorny

State Universitute of Petrozavodsk, Russia; podgvlad@psu.karelia.ru

In a mode of an arch with termocatode formation of the cathodic deposit as vectorially correct cylinder is revealed. Use of this formation as the anode results in substantial growth of fullerene output.

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ШУНГИТОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

В. И. Подгорный, Г. Б. Стефанович

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск,
Россия; podgvlad@psu.karelia.ru

Показано, что при первичном распылении шунгита молекулы C_{60} и C_{70} в саже не регистрируются. При использовании катодного депозита как анода в спектре присутствуют характерные для фуллеренсодержащих экстрактов максимумы поглощения. Предварительная графитизация шунгита способствует увеличению выхода из него фуллеренов в дуге.

Введение

Дуговой разряд в среде инертного газа является самым распространенным способом получения фуллеренов. В качестве расходного анода обычно используют графитовые стержни марки ЧДА, а в качестве среды – гелий высокой чистоты [1]. При массовом производстве большое значение имеет стоимость конечного продукта. Поэтому поиск более дешевых заменителей материала электродов и среды горения продолжается. Как среда горения привлекателен аргон – более распространенный газ по сравнению с гелием. К тому же он обладает меньшим потенциалом ионизации и, следовательно, меньшим напряжением горения дугового разряда. Однако выход фуллеренов в углеродно-аргоновой плазме не превышает 2 % [2]. Перспективный материал для электродов – шунгитовая порода, содержащая связанный углерод в количестве от долей до 99 % и некоторое количество других компонентов. Методами электронной микроскопии установлено, что в некоторых шунгитовых породах углерод залегает в виде небольших квазисферических наночастиц – глобул размером 10 – 20 нм [3]. Графитоподобная сетка

этих глобул позволяет надеяться на относительную легкость получения из них фуллеренов. Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения фуллеренов из шунгитов в аргоновой дуге. Исследуемые образцы шунгита приготовлены из породы, содержащей 98 % связанного углерода.

Экспериментальная установка и методика исследований

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, водоохлаждаемой разрядной камеры цилиндрической формы, системы напуска газа и источника постоянного напряжения 60 В. Образцы шунгита закреплялись на графитовой или металлической подложке и служили анодом. В качестве катода использовался заостренный в виде конуса графитовый стержень диаметром 6 мм. Электроды размещались в горизонтальном положении с торцов разрядной камеры. Катод имел возможность перемещаться вдоль своей оси. Камера располагалась внутри вакуумного колпака. Через смотровые окна колпака можно было визуально контролировать процессы поджига и горения дуги. Перед заполнением подколпачного объема аргоном с помощью форвакуумного насоса создавалось давление остаточных газов воздуха $p = 1$ Па.

Поджиг дуги осуществлялся путем кратковременного замыкания электродов. Межэлектродный зазор в рабочем режиме регулировался в пределах 0,1 – 10 мм. Сила тока дуги варьировалась от 30 до 150 А, а давление аргона – от $1 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^4$ Па. Время горения дугового разряда составляло около 30 мин.

После остывания электродов и напуска воздуха в колпак сажа механически удалялась со стенок разрядной камеры, взвешивалась на аналитических весах и заливалась толуолом. Затем сажа выдерживалась в толуоле в течение нескольких суток, производилось измерение спектральной зависимости оптического пропускания экстракта на спектрофотометрах СФ-26 и КФК-4. Далее осуществлялся слив окрашенного экстракта толуола, выпаривание его остатков при температуре $T = 500$ К и повторное взвешивание сажи.

Рентгеноструктурные исследования образцов шунгита и сажи производились на установке ДРОН-4.

Результаты и обсуждение

При использовании шунгита в качестве анода на кончике катода в процессе горения дугового разряда образуется нарост из материала анода, состоящий в основном из графита ромбоэдрической модификации [4]. Однако экстракт сажи, собранной со стенок разрядной камеры в данном режиме, в толуоле оказался прозрачным в видимой области. Спектральная зависимость оптического пропускания $T(\lambda)$ (λ – длина волны) экстракта изображена кривой 1 (рис. 1).

После формирования нароста длиной около 10 мм дуга выключалась и графитовый стержень с наростом использовался как анод в дуговом разряде с графитовым плоским катодом. Экстракт сажи, полученный в таких условиях, в толуоле показал характерное окрашивание в красно-коричневый цвет. Соответствующая зависимость $T(\lambda)$ экстракта представлена кривой 2 (рис. 1). Максимумы поглощения при $\lambda_1 = 470$ нм и $\lambda_2 = 330$ нм, наблюдаемые на ней, свойственны фуллеренсодержащим экстрактам [5]. Таким образом, использование шунгитового углерода в условиях дугового разряда приводит к повышенному выходу фуллеренов C_{60} и C_{70} . Как видно на кривой 1 (рис. 1), при первичном распылении шунгита молекул C_{60} и C_{70} в саже не образуется [4]. Далее нами проведена попытка графитизировать образцы шунгита путем длительной (порядка нескольких часов) обработки дуговым разрядом, используя их в качестве анодов. Выполненная термообработка приводила к существенному изменению морфологии и механических свойств образцов. Из совокупности слабо скреплённых пластинок толщиной 1–2 мм они превращались в единый конгломерат, обладающий намного большей механической прочностью формы. На рис. 2, а представлена дифрактограмма такого образования, а на рис. 2, б – дифрактограмма исходного образца. Как видно, полуширина рефлекса графита (002) уменьшается при термообработке почти в три раза, при этом на дифрактограмме появляются характерные рефлексы графита. Полученные результаты свидетельствуют, по меньшей мере, о частичной графитизации образцов.

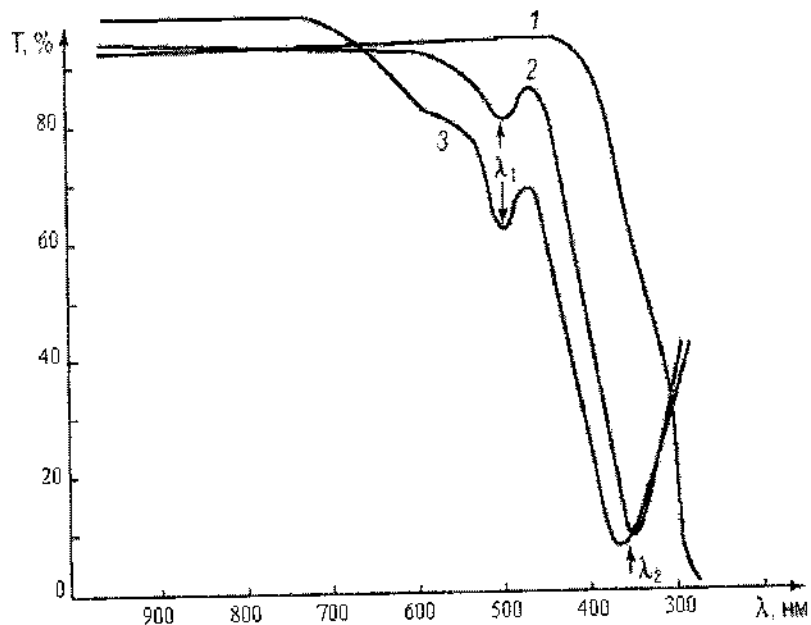


Рис. 1. Спектральная зависимость оптического пропускания $T(\lambda)$ экстракта сажи шунгита: 1 – при первичном распылении, 2 – при распылении катодного депозита, 3 – при распылении графитизированного шунгита

Затем эти образцы использовались в качестве анода дуги, работающей в режиме с термокатодом при межэлектродном расстоянии $d \leq 0,5$ мм и давлении аргона $p = 3 \cdot 10^4$ Па. Экстракт сажи, полученный в условиях эксперимента, в толуоле показал характерное окрашивание. Максимумы поглощения на зависимости $T(\lambda)$ экстракта, представленной кривой 3 (рис. 1), практически совпадают с соответствующими максимумами кривой 2.

На рис. 3 приведена дифрактограмма сажи шунгита, образовавшейся на стенках разрядной камеры при сжигании графитизированного образца. Видно небольшое аморфное гало при углах $2\theta < 30^\circ$ и свойственные графиту рефлексы. Это гало обусловлено, вероятно, наличием в саже молекул фуллеренов [4].

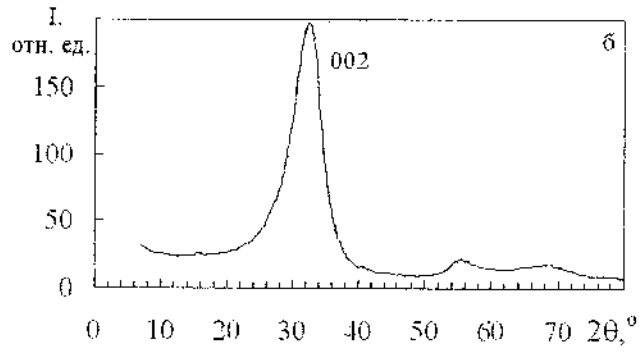
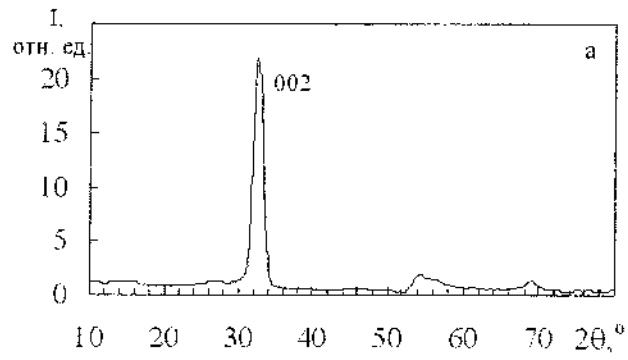


Рис. 2. Дифрактограммы образца шунгита после графитизации (а) и в исходном состоянии (б)

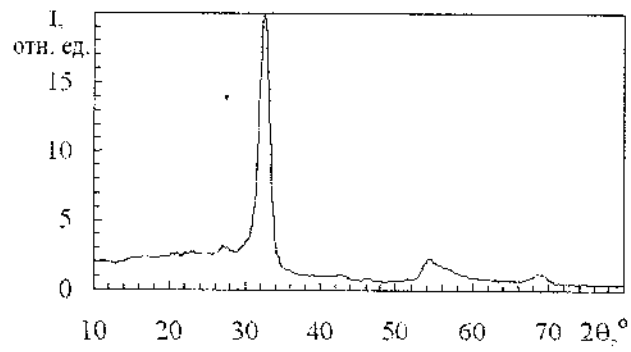


Рис. 3. Дифрактограмма сажи шунгита

По соотношению $\alpha_{\text{отн}} = (m_0 - m_1)/m_0$, где m_0 – масса исходной сажи, m_1 – масса сажи после экстракции из неё молекул C_{60} , C_{70} толуолом, определялось относительное содержание $\alpha_{\text{отн}}$ фуллеренов.

С учётом этого обстоятельства измерения $\alpha_{\text{отн}}$ выполнялись по следующей схеме: исходная сажа не прокаливалась перед взвешиванием, а масса m_1 измерялась сразу же после выключения нагрева. Такие измерения, не учитывающие массу газа, сорбированного исходной сажой, дали значения $\alpha_{\text{отн}} = 35\%$ при общем количестве исходной сажи около 40 мг.

При распылении шунгитов в дуговом разряде образование фуллереноподобных структур может осуществляться двумя путями: при испарении глобул или сворачивании глобулярного углерода с последующим испарением [4]; в углеродно-аргоновой плазме в соответствии со схемой, предложенной в [6]. В наших исследованиях при первичном распылении шунгита в дуге молекул C_{60} , C_{70} в саже не обнаружено.

После превращения глобулярного углерода в одну из модификаций графита в катодном депозите или непосредственно в образце формирование молекул фуллеренов в дуге может реализовываться по второму механизму.

Выводы

1. Показано, что при первичном распылении шунгита в дуге молекулы C_{60} и C_{70} в саже не регистрируются.
2. Обнаружено, что из шунгитового катодного депозита можно получить молекулы фуллеренов, в том числе C_{60} и C_{70} .
3. Показано, что графитизация образцов шунгита в условиях дугового разряда приводит к увеличению выхода из них фуллеренов.

Литература

1. Афанасьев Д. В., Блинов И. С., Богданов А. А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде. Часть I // ЖТФ. 1994. Т. 64, № 10. С. 76–89.
2. Афанасьев Д. В., Богданов А. А., Дюжев Г. А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде. Часть II // ЖТФ. 1997. Т. 67, № 2. С. 125–128.

3. Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н. и др. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // ЖФХ. 1996. Т. 70. С. 107–110.
4. Алешина Л. А., Подгорный В. И., Стефанович Г. Б. и др. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // ЖТФ. 2004. Т. 74, № 9. С. 43–46.
5. Аникина Н. С., Загинайченко С. Ю., Щур Д. В., Батуревич А. Н., Пономаренко О. Г., Витенко Е. И., Матысина З. А. Исследование оптических свойств растворов фуллеренов // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск: БГУ, 2002. С. 130–132.
6. Алексеев Н. И., Дюжев Г. А. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам // ЖТФ. 2002. Т. 72, № 5. С. 121–129.

**ABOUT SOME RESULTS OF RESEARCH SHUNGITES
IN THE ARC CATEGORY**

V. I. Podgorny, G. B. Stefanovich

State Universitute of Petrozavodsk, Russia; podgvlad@psu.karelia.ru

Grafitisation of the shungite promotes increase of an output
fullerenes in an arch.

**НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА
В НАНОСТРУКТУРАХ**

**В. И. Бурков¹, В. С. Горелик², Л. И. Злобина²,
Э. М. Шпилевский³, С. Н. Ивичева⁴, Н. Н. Мельник²,
А. А. Ревина⁵, М. И. Самойлович⁶, П. П. Свербиль²,
Н. И. Юрасов⁷**

¹Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

²Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия; gorelik@sci.lebedev.ru

³Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь; eshpilevsky@rambler.ru

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁵Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Москва, Россия

⁶ОАО ЦНИТИ "Техномаш", Москва, Россия; samoylovich@technomash.ru

⁷Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

Приводятся результаты исследований спектров неупругого рассеяния света в наноструктурах: зигзагообразных наночастицах углеродородов и фторуглеродов, искусственных опалах и опалах, заполненных сегнетоэлектриками, фуллеренами и наночастицами серебра. В спектрах комбинационного рассеяния наночастиц обнаруживается характерный максимум (бозонный пик), частота которого уменьшается с увеличением размера наночастицы. Предложен способ анализа размеров наночастиц по их спектрам комбинационного рассеяния. Разработан метод введения в поры чистого опала сегнетоэлектрических наноча-

стиц нитрита натрия и показано, что сегнето-электрические свойства сохраняются в системе опал – нитрит натрия.

Введение

Развитие современных технологий привело к возможности создания различного рода наноструктурных материалов. Размеры структурных элементов этих материалов составляют от нескольких нанометров до нескольких сот нанометров. Особый интерес для практического использования представляют монодисперсные наноструктуры, в которых размер структурных элементов близок к постоянной величине. Если размер структурных элементов оказывается сравнимым с длиной волны электромагнитного излучения видимого диапазона, то монодисперсная наноструктура с упорядоченными в пространстве структурными элементами классифицируется как фотонный кристалл. Одним из примеров трехмерного фотонного кристалла является кристалл опала, состоящий из плотноупакованных сферических частиц (глобул) кремнезема с размером d в несколько сот нанометров.

Для установления химического состава и молекулярного строения наноструктурных материалов весьма перспективны методы лазерной спектроскопии неупругого рассеяния света, интенсивно развиваемые в последние годы [1]. В данной работе изложены характерные особенности современных методов лазерной спектроскопии неупругого рассеяния света как средства анализа микроскопических характеристик наноструктурных материалов и приводятся примеры анализа конкретных наноструктур.

1. Результаты исследований неупругого рассеяния света в зигзагообразных наноструктурах

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) в зигзагообразных молекулярных структурах. Простейшим примером такого рода структуры служат углеводороды с химической формулой C_nH_{2n+2} [2]. Молекулы таких соединений представляют собой зигзагообразные отрезки, образованные из противоположно

ориентированных групп CH_2 . При небольшом числе n ($n = 6, 7, 8, 9, 10$) и нормальных условиях эти углеводороды являются жидкостями; при увеличении числа n они переходят в аморфную твердую фазу (парафины). В предельном случае ($n \rightarrow \infty$) образуются полимерные сетки (полиэтилен). Другие примеры такого типа - фторуглероды: $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Br}$ и их производные. Рис. 1 иллюстрирует спектр КР в углеводородах $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, полученный на двойном монохроматоре [3] при возбуждении аргонным лазером.

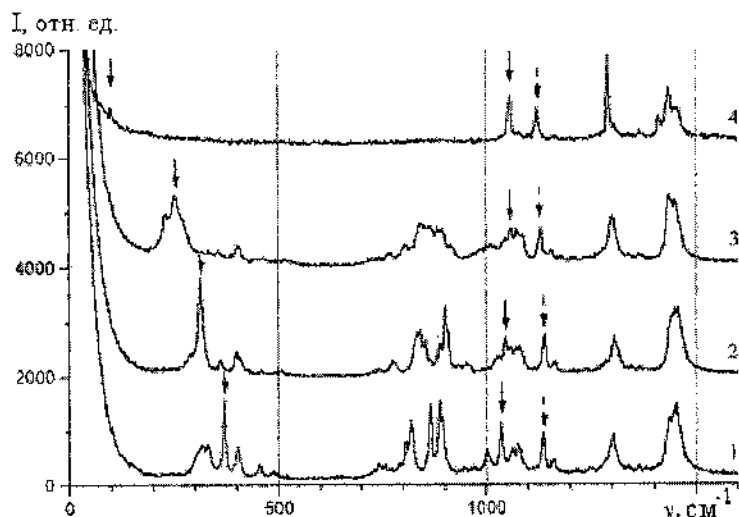


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния в углеводородах $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$: 1 - C_6H_{14} , 2 - C_7H_{16} , 3 - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, 4 - полиэтилен

В табл. 1 приведены частоты некоторых линий КР, наблюдаемых в спектрах рис. 1, в зависимости от числа звеньев n . Как видно из таблицы, с увеличением длины молекулы обнаруживаются сдвиги частот линий КР, относящихся к акустическим (резонаторным) и оптическим модам рассматриваемых молекул.

Таблица 1
Частоты акустических и оптических мод для некоторых углеводородов и полиэтилена

Вещество	Частота мод, см ⁻¹		
	Акустическая мода	Оптическая мода	
		продольная	поперечная
C ₆ H ₁₄	370,0	1036,0	1139,0
C ₇ H ₁₆	316,0	1048,0	1140,0
C ₁₀ H ₂₂	251,0	1060,0	1132,0
Полиэтилен	—	1059,0	1124,0

Рис. 2-5 иллюстрируют соответствующие спектры КР для перфторуглеродов.

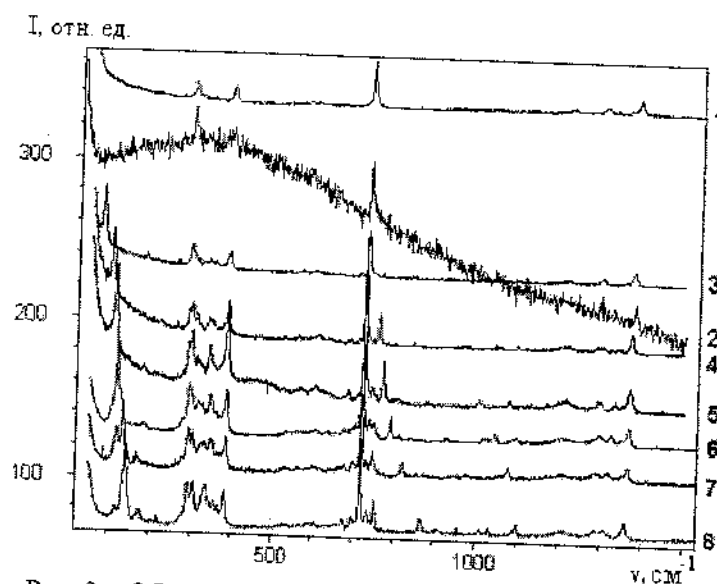


Рис. 2. Общий вид спектров комбинационного рассеяния соединений: 1 – фторопласт; 2 – ультрадисперсный порошок; 3 – C₁₄F₂₉Br; 4 – C₁₀F₂₁Br; 5 – C₉F₁₉Br; 6 – C₈F₁₇Br; 7 – C₇F₁₄Br; 8 – C₆F₁₃Br

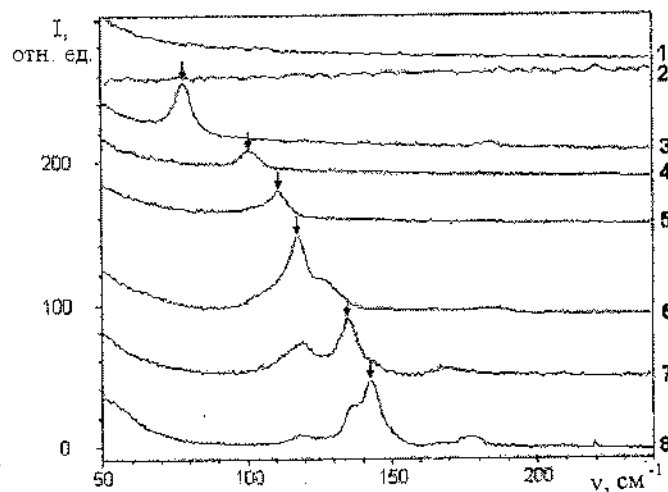


Рис. 3. Изменения в низкочастотной области спектров комбинационного рассеяния в зависимости от длины молекулярной цепи; стрелка указывает положение акустической моды (обозначения кривых те же, что на рис.2)

На рис. 2 приведены полученный спектр КР ультрадисперсного порошка (УПДФЭ) и для сравнения спектры КР фторорганических зигзагообразных молекул типа $C_nF_{2n+1}Br$; изображен спектр КР фторопласта $F(CF_2)_nF$. Спектры представлены в диапазоне $50 - 1500 \text{ см}^{-1}$.

Низкочастотная область этих спектров показана на рис. 3.

В области частот $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ обнаруживается интенсивная полоса в низкочастотной области спектров КР и ряд взаимно перекрывающихся полос в диапазоне $200 - 300 \text{ см}^{-1}$ (рис.2). С увеличением числа звеньев n в молекулярной цепи частота низкочастотного максимума КР монотонно убывает (см. рис. 3). При значениях $n = 6, 7$ и 8 наблюдаемая низкочастотная полоса состоит из нескольких компонентов; для $n = 9, 10$ и 14 обсуждаемая полоса становится практически бесструктурной, а для фторопласта и ультрадисперсного порошка полностью пропадает.

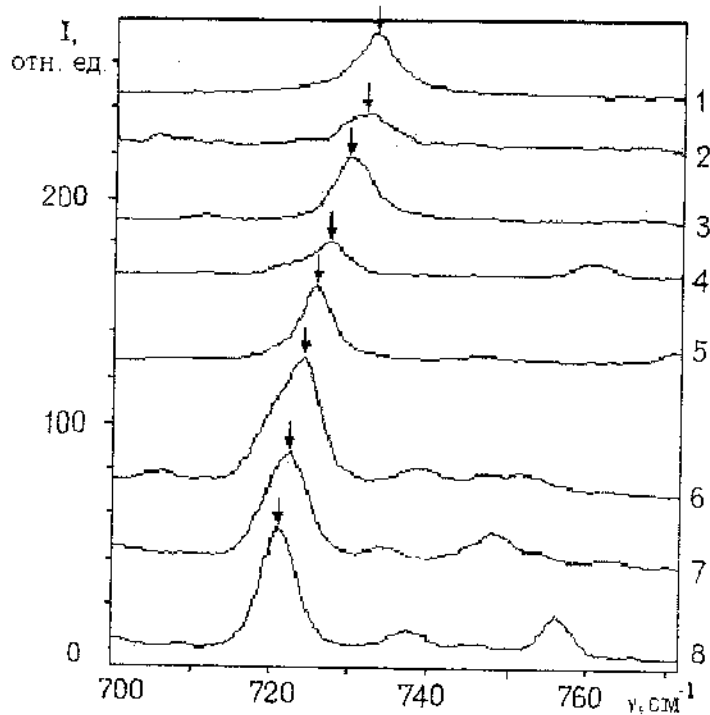


Рис. 4. Изменения в высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния в зависимости от длины молекулярной цепи; стрелка указывает положение "оптической" моды (обозначения кривых те же, что на рис. 2)

На рис. 4 и 5 приводятся спектры КР в области частот "скелетной" оптической моды ($719 - 733 \text{ см}^{-1}$), соответствующей противофазному движению углеродных атомов, и симметрично-валентной моды CF_2 -связи ($1360 - 1380 \text{ см}^{-1}$). На приведенных рисунках высокочастотные полосы хорошо проявляются во всех спектрах КР, и с увеличением числа атомов в молекулярной цепи частота максимума обсуждаемых линий КР монотонно возрастает.

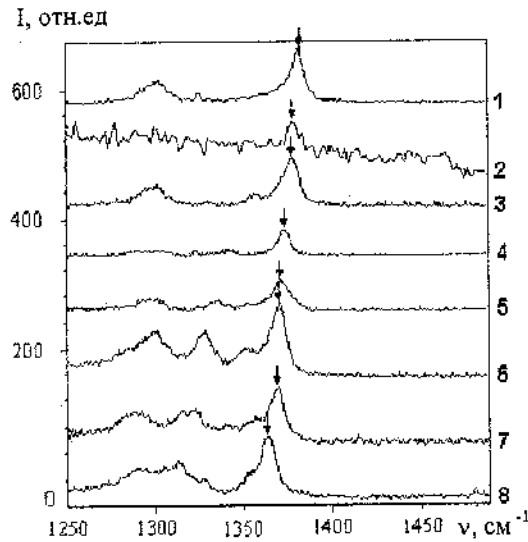


Рис. 5. Изменения в высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния в зависимости от длины молекулярной цепи; стрелка указывает положение симметрично-валентного колебания CF_2 -связи (обозначения кривых те же, что на рис. 2)

2. Теоретический анализ спектров комбинационного рассеяния для зигзагообразных структур

Наблюдаемые сдвиги частот положений максимумов КР в зависимости от длины цепочки можно объяснить на основе теоретической модели зигзагообразной молекулы как кристаллической цепочки конечной длины [2, 4].

Рассмотрим одномерную кристаллическую решётку, состоящую из атомов двух типов. Уравнения движения в этом случае запишем так:

$$m_1 \frac{d^2 u_1(l)}{dt^2} = -f_1 [u_1(l) - u_2(l-1)] + f_2 [u_2(l) - u_1(l)], \quad (1)$$

$$m_2 \frac{d^2 u_2(l)}{dt^2} = -f_2 [u_2(l) - u_1(l)] + f_1 [u_1(l+1) - u_2(l)].$$

В общем случае атомы соединены связями различных типов, характеризующимися числовыми постоянными f_1 и f_2 . Если $f_1 = f_2$ и $m_1 = m_2$, то из (1) для решения в виде плоской монохроматической волны $u(l) = ue^{i(kla - \omega t)}$ можно получить закон дисперсии

$$\Omega_-^2 = \frac{2f}{m} - \frac{2f}{m} \cos\left(\frac{ka}{2}\right),$$

$$\Omega_+^2 = \frac{2f}{m} + \frac{2f}{m} \cos\left(\frac{ka}{2}\right).$$
(2)

При малых волновых векторах вблизи центра зоны Бриллюэна имеем приближенно

$$\Omega_-^2 = \frac{f}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right),$$

$$\Omega_+^2 = \frac{4f}{m} - \frac{f}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right).$$
(3)

Если ввести обозначения $\frac{f}{m} = \frac{4s^2}{a^2}$, то из (3) получим

$$\Omega_-^2 = \frac{4s^2}{a^2} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right),$$

$$\Omega_+^2 = \frac{16s^2}{a^2} - \frac{4s^2}{a^2} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right).$$
(4)

Здесь s – параметр, характеризующий скорость распространения волны в цепочке; $a = 2,53 \cdot 10^{-8}$ см – длина периода двухатомной цепочки фторорганической молекулы $F(CF_2)_nF$; k – волновой вектор. Из (4) следует, что предельное значение частоты оптической моды при $k = 0$ есть $\Omega_0 = 4s/a$.

Для цепочек с конечным числом атомов, имеющих длину $L = Na$, устанавливается стоячая волна с минимально возможным значением волнового вектора

$$k_{\min} = \frac{2\pi}{\lambda_{\max}} = \frac{\pi}{Na} \quad (\lambda_{\max} = 2L). \quad (5)$$

Для достаточно длинных молекул типа $C_nF_{2n+1}Br$ и $F(CF_2)_nF$ можно полагать, что $L = Na = na/2$.

Наблюдаемые экспериментально наиболее интенсивные линии КР можно рассматривать как проявление решеточных мод с минимально возможным волновым вектором k_{\min} акустической и оптической ветвей колебаний молекулярной цепочки.

Таким образом, следует ожидать, что с увеличением числа звеньев N молекулярной цепи частоты акустической Ω_{ac} и оптической Ω_{opt} мод должны изменяться по закону

$$\Omega_{ac}^2 = \frac{4s^2}{a^2} \sin^2 \left(\frac{\pi}{2N} \right), \quad (6)$$

$$\Omega_{opt}^2 = \Omega_0^2 - \frac{4s^2}{a^2} \sin^2 \left(\frac{\pi}{2N} \right).$$

Переходя к волновым числам $\nu = 1/\lambda = \Omega/2\pi c$ (c – скорость света в вакууме), из (6) получаем

$$\nu_{ac}^2 = \frac{s^2}{\pi^2 a^2 c^2} \sin^2 \left(\frac{\pi}{2N} \right), \quad (7)$$

$$\nu_{opt}^2 = \nu_0^2 - \frac{s^2}{\pi^2 a^2 c^2} \sin^2 \left(\frac{\pi}{2N} \right).$$

Из (7) с учетом того, что $L = Na$, приходим к следующим соотношениям:

$$\nu_{ac}^2 = \frac{s^2}{\pi^2 a^2 c^2} \sin^2 \left(\frac{\pi a}{2L} \right), \quad (8)$$

$$\nu_{opt}^2 = \nu_0^2 - \frac{s^2}{\pi^2 a^2 c^2} \sin^2 \left(\frac{\pi a}{2L} \right).$$

В соответствии с (4) для скорости распространения s волны в цепочке имеет место

$$s = \pi a c v_0 / 2. \quad (9)$$

Из формулы (9) значение v_0 определяется путем линейной экстраполяции экспериментальных значений $v_{\text{опт}}$ для длинных цепочек, полученных по спектрам КР. С помощью формулы (8) можно вычислить длину молекулы, используя экспериментальные данные для значений $v_{\text{ас}}$ и $v_{\text{опт}}$. Соответственно запишем два соотношения:

$$L_1 = \frac{\pi a}{2 \arcsin\left(\frac{\pi a c v_{\text{ас}}}{s}\right)}, \quad (10)$$

$$L_2 = \frac{\pi a}{2 \arcsin\left(\frac{\pi a c \sqrt{v_0^2 - v_{\text{опт}}^2}}{s}\right)}. \quad (11)$$

При наличии дополнительных ветвей колебаний молекулярной цепочки закон дисперсии может быть выражен на основе рассмотрения кристаллической цепочки с дополнительной связью. В этом случае

$$v^2 = (v'_0)^2 \pm \frac{(s')^2}{\pi^2 c^2 a^2} \sin^2\left(\frac{\pi}{2N}\right). \quad (12)$$

Выбор знака обусловлен массой фонона рассматриваемой дисперсионной ветви: для положительной массы фонона в (12) необходимо выбрать знак «плюс», а для отрицательной – «минус».

Эксперимент показал, что сдвиг частоты симметрично-валентного колебания CF_2 -связи подчиняется формуле (12) с отрицательной массой фонона.

Из экспериментально измеряемых значений v и v'_0 , соответствующих выбранной ветви колебаний, можно также определить длину $L = Na$ молекулярной цепочки:

$$L_3 = \frac{\pi a}{2 \arcsin\left(\frac{\pi a c \sqrt{|v^2 - (v_0')^2|}}{s'}\right)}. \quad (13)$$

Экспериментальные данные для частот ν_{ac} , ν_{opt} и частоты ν , соответствующей симметрично-валентному колебанию CF_2 -связи, полученные из спектров КР, приведены в табл. 2. В этой же таблице представлены вычисленные по формулам (10), (11), (13) значения L_1 , L_2 , L_3 длин молекул $C_nF_{2n+1}Br$, УПТФЭ и фторопласта (ПТФЭ).

Для ПТФЭ полученное значение длины молекулы можно интерпретировать как размер упорядоченного квазикристаллического участка бесконечной цепи фторополимера, в котором кристаллические области чередуются с разрывами, обусловленными изменением направления кристаллической цепи. Рассмотрим также приближенные формулы, соответствующие большой длине молекулы ($N \gg 1$). Тогда из формул (8) и (12) имеем уравнения

$$\nu_{ac} = \frac{s}{2cL}, \quad (14)$$

$$\nu_{opt}^2 = \nu_0'^2 - \frac{s^2}{4c^2L^2}, \quad (15)$$

$$\nu^2 = (\nu_0')^2 \pm \frac{(s')^2}{4c^2L^2}. \quad (16)$$

Таблица 2
 Частоты колебаний, полученные из спектров комбинационного рассеяния
 фторорганических соединений, и длины* L_1 , L_2 и L_3 молекул

Тип молекулы	Частота колебаний, см^{-1}			Длина молекул, нм					
	$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{срр}}$	ν	L_1		L_2		L_3	
				(10)	(11)	(18)	(19)		
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Br}$	142,8	720,5	1362,5	0,98	1,02	1,05	1,01	1,03	
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Br}$	135,5	722,4	1367,1	1,04	1,07	1,13	1,16	1,18	
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$	117,8	723,8	1368,2	1,21	1,23	1,20	1,21	1,23	
$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{Br}$	111,4	725,8	1370,2	1,27	1,30	1,35	1,32	1,34	
$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{Br}$	100,6	727,2	1372,1	1,42	1,45	1,47	1,44	1,46	
$\text{C}_{14}\text{F}_{29}\text{Br}$	77,9	730	1376,7	1,85	1,87	1,94	2,02	2,04	
УПФЭ	—	731,8	1377,0	—	—	2,68	2,09	2,10	
ПТФЭ	—	732,7	1380,4	—	—	3,62	4,10	4,11	

*Значения длин молекул L_1 определены из соотношений (10) и (17),
 L_2 — из (11) и (18), L_3 — из (13) и (19) соответственно.

Отсюда следуют формулы для длин молекул в этом приближении:

$$L_1 = \frac{s}{2cv_{ac}}, \quad (17)$$

$$L_2 = \frac{s}{2c\sqrt{v_0^2 - v_{opt}^2}}, \quad (18)$$

$$L_3 = \frac{s'}{2c\sqrt{|v^2 - (v'_0)^2|}}. \quad (19)$$

Вычисленные по формулам (17) - (19) приближенные значения длин молекул L_1 , L_2 , L_3 представлены в табл. 2. Эти значения близки к точным, что даёт нам возможность пользоваться приближенными формулами для достаточно длинных молекул.

На рис. 6 приведены рассчитанные зависимости частоты ν от величины π/n в соответствии с соотношениями (7) и (12) при условии $N = n/2$, а также результаты экспериментальных исследований для обсуждаемых соединений. Наблюдается удовлетворительное согласие теории и эксперимента. На основе полученных экспериментальных данных определены необходимые параметры, характеризующие соответствующий закон дисперсии: параметр $s = 8,75 \cdot 10^5$ см/с, определяющий скорость распространения волны в цепочке, и $v_0 = 733,8$ см⁻¹, характеризующий предельное значение частоты оптической моды для значения $k = 0$.

На основе выполненных экспериментов установлено, что частота моды, соответствующей валентным полностью симметричным колебаниям CF₂-связи, изменяется с изменением длины цепи рассматриваемых молекул согласно дисперсионному закону (12), определяющемуся следующими параметрами: $s' = 14,2 \cdot 10^5$ см/с и $v'_0 = 1381,6$ см⁻¹.

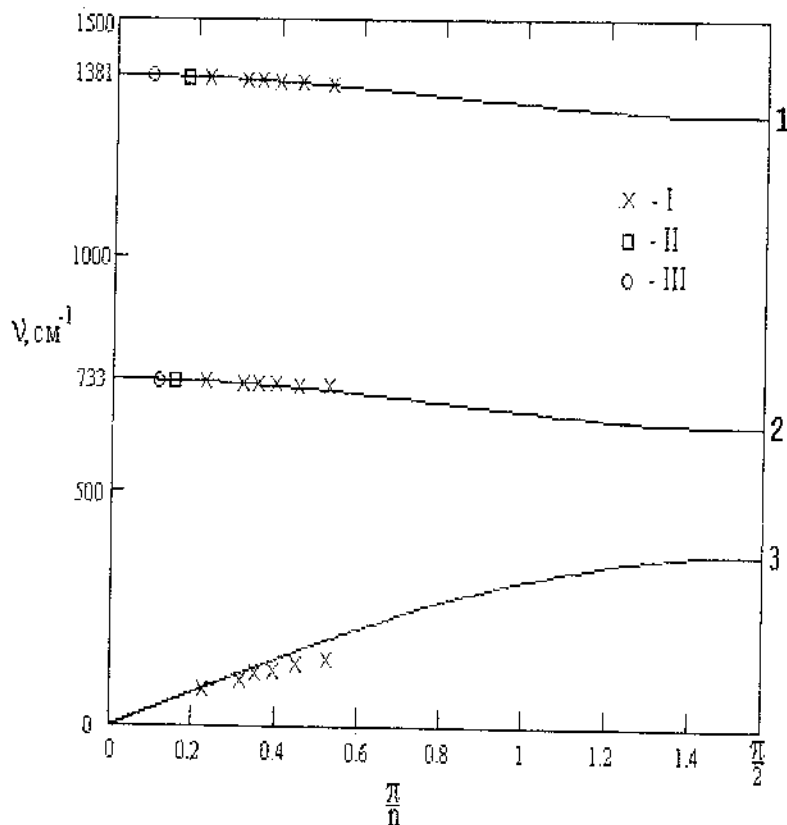


Рис. 6. Сравнение теоретических дисперсионных кривых, рассчитанных из соотношений (7) и (12) с экспериментальными данными: 1 – симметрично-валентная ветвь колебания CF_2 -связи; 2 – оптическая ветвь скелетных колебаний; 3 – акустическая ветвь скелетных колебаний. Экспериментальные данные: I – для $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Br}$ ($n = 6, 7, 8, 9, 10, 14$); II – для фторполимерной молекулы $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ (ультрадисперсный порошок); III – для фторопласта

По законам дисперсии для описываемых моделей молекулярных цепочек нами вычислены длины молекул для наночастиц ультрадисперсного порошка и фторопласта (табл. 2).

3. Результаты исследований неупругого рассеяния света в глобулярных фотонных кристаллах (опалах)

Экспериментальные исследования проведены с искусственными опалами (чистыми и с введенными наночастицами нитрита натрия, фуллерена и серебра). Спектры КР и фотолюминесценции получены с помощью спектрометра U-1000 при возбуждении линией 488,0 нм аргонового лазера.

Как показали исследования, в спектрах отражения чистого опала наблюдается хорошо выраженный максимум отражения в видимой области. Положение этого максимума зависит от угла падения исходного излучения с непрерывным спектром на образец. Согласно проведенной оценке, размер глобул в искусственных опалах составлял 237 нм.

Полученный КР-спектр в чистом опале (рис. 7) хорошо коррелирует со спектром КР плавленого кварца: в нем обнаруживается широкая полоса вблизи 400 см^{-1} и едва заметный максимум при 90 см^{-1} . Последний может быть отнесен к так называемому бозонному пику, или акустической продольной моде, аналогичной той, которая наблюдалась нами для молекулярных цепочек (рис. 1).

Если принять скорость звука в плавленом кварце близкой к значению $s=5\cdot 10^5\text{ см/с}$, то, согласно соотношению $\nu_{ac}=s/(2cd)$, для диаметра нанокластеров в плавленом кварце получаем $d_0 \cong 1\text{ нм}$ ($\nu_{ac}=90\text{ см}^{-1}$). В спектре КР в опале с заполненными сегнетозлектриком (нитритом натрия) порами отчетливо проявляются характерные линии КР кристаллической решетки нитрита натрия (рис.8). Низкочастотные пики здесь соответствуют либрационным модам группы NO_2 , а высокочастотный пик обусловлен полносимметричным колебанием нитритного иона. Кроме того,

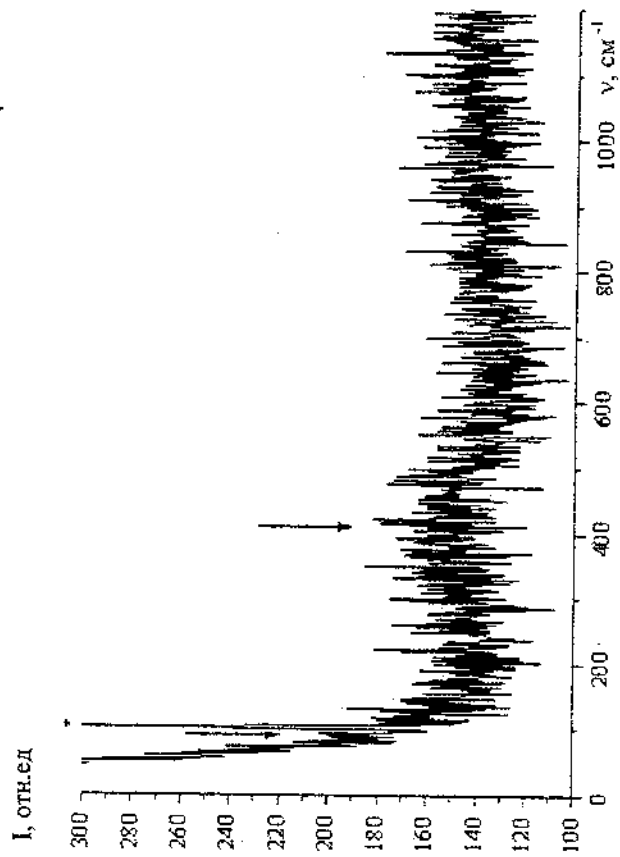


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния света в чистом опале. Звёздочкой отмечена линия разряда. Стрелки показывают положения максимумов интенсивности полос КР

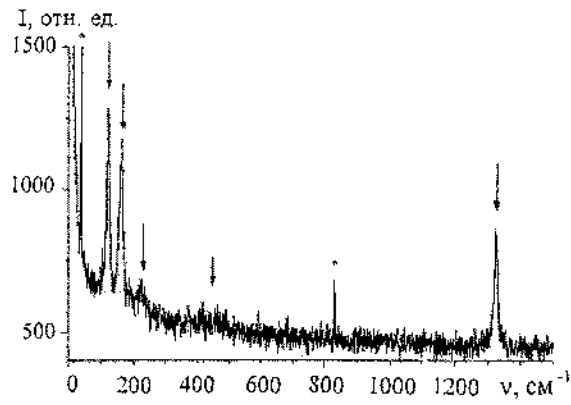


Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния света в опале, заполненном наночастицами нитрита натрия. Звёздочками отмечены линии разряда. Длинные стрелки показывают положения максимумов

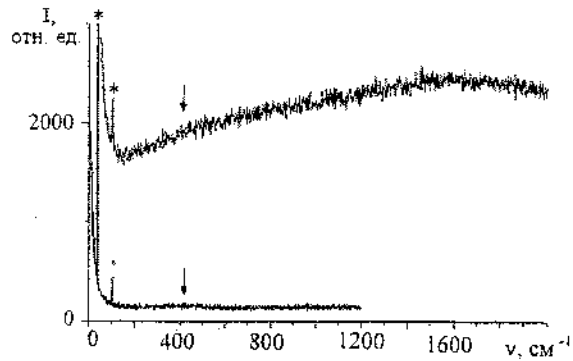


Рис. 9. Спектр комбинационного рассеяния чистого опала (нижняя кривая) и спектр фотолюминесценции опала с внедренными в поры наночастицами серебра. Звёздочки – линии разряда, стрелки – максимумы комбинационного рассеяния для опала. Возбуждение линией 488,0 нм аргонового лазера

на этом рисунке прослеживается слабый максимум в области 400 см^{-1} , характерный для опала (короткая стрелка).

Иллюстрация эволюции спектра опала, в поры которого вводятся наночастицы серебра, показана на рис. 9. В этом случае более чем на порядок возрастает световой шум и наблюдается широкая полоса фотолюминесценции, простирающаяся в желто-красную область спектра (возбуждающая линия соответствует $\lambda = 488,0\text{ нм}$).

Спектры фотолюминесценции и КР в опале, заполненном насыщенным раствором фуллерена C_{60} в толуоле с последующим выпариванием толуола, приведены на рис. 10-12.

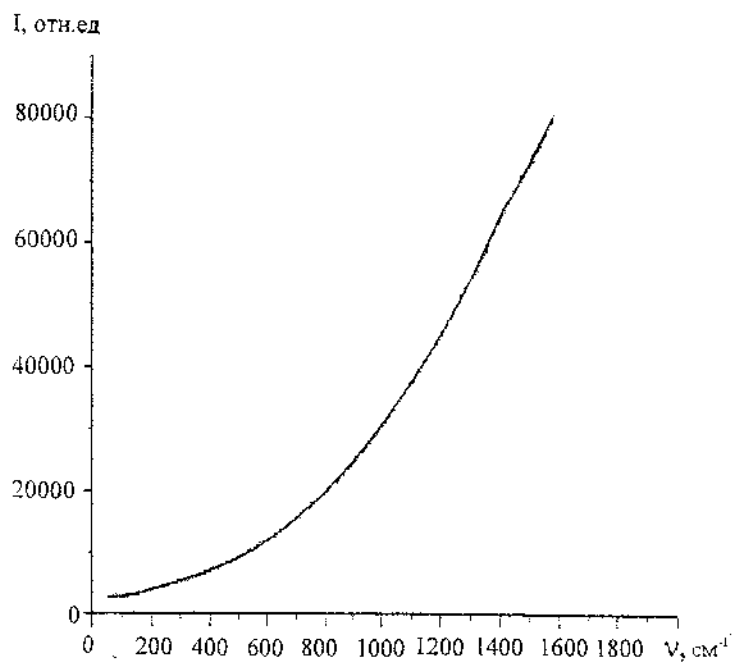


Рис. 10. Спектр фотолюминесценции фуллереновой плёнки на тёмном участке образца. Возбуждение линией $488,0\text{ нм}$ аргонового лазера

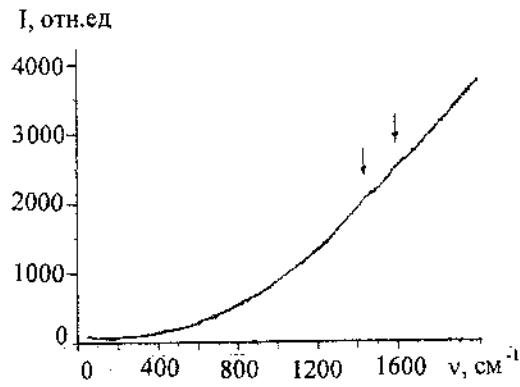


Рис. 11. Спектр фотолюминесценции и комбинационного рассеяния фуллереновой плёнки на светлом участке образца. Стрелками отмечены максимумы КР для фуллерена (слева) и графита (справа). Возбуждение линией 488,0 нм аргонового лазера

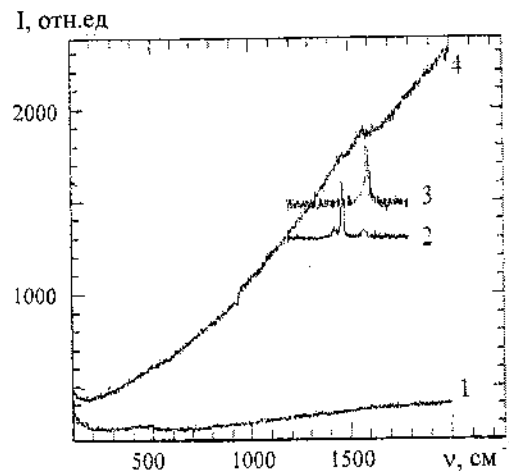


Рис. 12. Спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния чистого опала (1), чистого фуллерена (2), графита (3) и опала, в поры которого вводился фуллерен (4). Возбуждение линией 488,0 нм аргонового лазера

На этих спектрах, как и на верхнем спектре рис. 9, обнаруживается сильный фон люминесценции. Слабый максимум вблизи 1490 см^{-1} может быть отнесен к фуллерену; кроме того, максимум для 1580 см^{-1} указывает на присутствие графитовой фазы.

Заключение

Таким образом, выполненные исследования спектров неупругого рассеяния света в диэлектрических наноструктурах показывают, что на основе анализа спектров КР могут быть оценены размеры наночастиц, формирующих наноструктуры. При этом в спектре обнаруживается характерный максимум (бозонный пик), частота которого изменяется обратно пропорционально размеру наночастицы.

При введении в поры искусственного опала сегнетоэлектрических наночастиц нитрита натрия колебательный спектр оказывается близким к спектру макрокристалла. Это свидетельствует о том, что в наночастицах нитрита натрия сохраняется дальний порядок, а следовательно, и неизменность сегнетоэлектрических свойств материала. На основании полученных данных можно сделать вывод о формировании нового типа материала – фотонного сегнетоэлектрика, в каждой ячейке которого может быть записан большой объем информации в виде заданных направлений спонтанной поляризации.

Литература

1. Ferrar J. R., Nakamoto K. *Introductory Raman Spectroscopy*. Acad. Press., Inc., Harcourt Brace and Comp., Publishers, Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokio, Toronto, 1994. P. 350.
2. Mizushima S. I., Simanouti T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71. P. 1320.
3. Авакянц Л. П., Горелик В. С., Злобина Л. И., Червяков А. В., Шарте О. Н. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2000. Vol. 64, № 6. P. 1189.
4. Amorim A. M. da Costa Eduarda, Santos B.H. // *Rev. Port. Oulm.* 1984. Vol. 28. P. 154.

LASER SPECTROSCOPY OF INELASTIC LIGHT SCATTERING IN NANOSTRUCTURES

V. I. Burkov¹, V. S. Gorelik², L. I. Zlobina², E. M. Shpilevsky³,
S. N. Ivicheva⁴, N. N. Melnik², A. A. Revina⁵, M. I. Samoylovich⁶,
P. P. Sverbil², N. I. Yurasov⁷

¹Physico-Technical Institute of Moscow, Dolgoprudnyj, Russia

²Lebedeva physical institute of RAS, Moscow, Russia;
gorelik@sci.lebedev.ru

³Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus; eshpilevsky@rambler.ru

⁴Kurnakova General and Nonorganic chemistry Institute of RAS,
Moscow, Russia

⁵Frumkina Electrochemistri Institute, Moscow, Russia

⁶OAS TsSSI "Technomash", Moscow, Russia;
samoylovich@technomash.ru

⁷Baumana State Technical University of Moscow, Moscow, Russia

Some results on inelastic light scattering spectra in nanostructures are presented. Zigzag hydrogen-carbon and fluorine-carbon molecules have been investigated. The results on artificial opal and opal, filled by ferroelectrics, fullerenes and silver nanoparticles are described. We have observed the distinct Raman satellite due to so-called "boson peak", the frequency of which decreases with the nanoparticle size increase. The new method of nanoparticle size estimation has been proposed, based on this result. The technique of opal filling by sodium nitrite ferroelectric and silver nanoparticles has been developed. We have found that ferroelectric properties of sodium nitrite nanocrystals in opal are resemble to such properties of macrosample of this ferroelectric.

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ В ЧУГУНАХ

Н. А. Свидунович¹, Д. В. Куис¹, А. В. Саващенко¹,
Т. А. Морозова¹, Г. П. Окагова²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Установлено существование фуллеренсодержащих фаз в различных типах традиционных чугунов.

Замеченное нами подобие модели зародыша шаровидного графита при первичной кристаллизации чугуна [1] и модели структуры молекулы фуллерена C_{60} , предложенной позднее Крото, послужило основанием для поиска фуллеренов в традиционных чугунах.

Методика исследований.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 в K_{α} -Cu монохроматизированном излучении с применением программы «X-RAY» автоматизации рентгеновского фазового анализа [2]; рентгеновская съёмка проводилась в непрерывном режиме в интервале углов $2\theta = 4 - 70^\circ$ с учётом идентификации фуллеренов, основные линии которых находятся на малых углах. При анализе результатов использовались данные [2].

Результаты исследования и их обсуждение

Характеристики исследованных материалов приведены в табл.1.

Таблица 1

Химический состав образцов чугуна разных марок

№ п/п	Тип образца	C	Si	Mn	S	Al
1	С шаровидным и вермикулярным графитом	3,0	2,9	0,6	0,02	–
2	С шаровидным графитом	2,9	3,2	0,6	0,02	–
3	Al-чугун вермикулярной формы с шаровидным и вермикулярным графитом	2,9	3,2	0,6	0,01	3,5
4	С шаровидным графитом	2,9	3,2	0,6	0,01	–
5	Ковкий чугун	2,9	1,2 – 1,3	0,6	0,10	–
6	Чугун вермикулярной формы	3,0	2,9	0,6	0,01	–
7	Белый чугун	2,95	1,3	0,6	0,10	–
8	Серый чугун	3,5	2,4	0,6	0,09	–

По результатам исследования микроструктуры в световом микроскопе установлено, что в образцах чугуна 2, 4, 6 - микроструктура с шаровидным графитом, в образцах 1, 3 - с шаровидным и вермикулярным графитом, в образце 5 - с хлопьевидным графитом, в образце 8 - с пластинчатым графитом, образец 7 имеет структуру эвтектического чугуна.

Согласно результатам идентификации фазового состава, определено: в образцах чугуна 1, 2 и 3 с шаровидным и с шаровидным и вермикулярным графитом выявлено максимальное содержание фуллеренов - 4,9 - 5,8 %, наибольшее из них - в чугуне Al-ВЧ;

- в образце 7 (белый чугун) фуллерены не выявлены;
- в образце 8 (серый чугун с пластинчатым графитом) выявлено 2,1 % фуллерена;
- в образцах 4, 6 с шаровидным и 5 - с хлопьевидным графитом содержание фуллеренов составляет 2,2 - 2,9 %;
- в образцах 1-6, 8 содержание графита от 34 до 56 %, в образце 7 он отсутствует;
- в образцах 1-8 идентифицированы карбиды Fe, Si, Fe-Si, Mn-Si, интерметаллиды Si и Mn, свободный Mn.

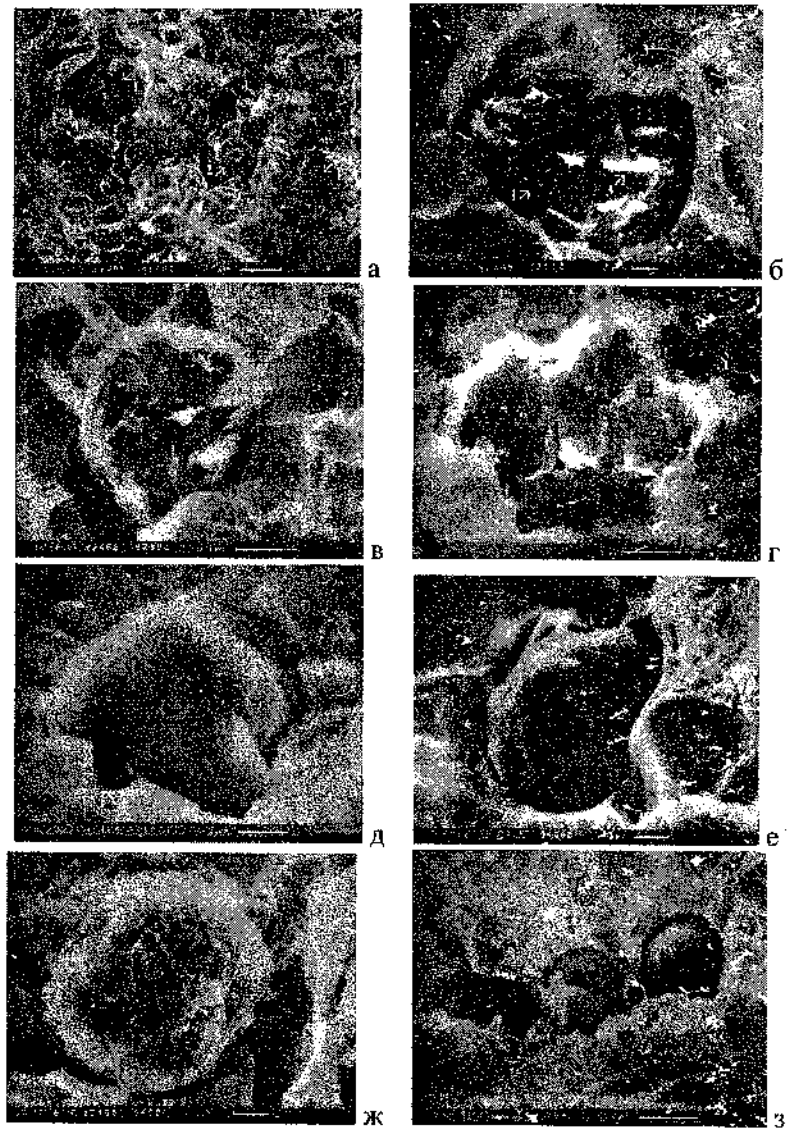


Рис. 1. Излом образца чугуна с шаровидным и вермикулярным (1) и образца 4 с шаровидным графитом. а-г – шаровидный графит; д-з – фуллереноподобные шаровидные частицы

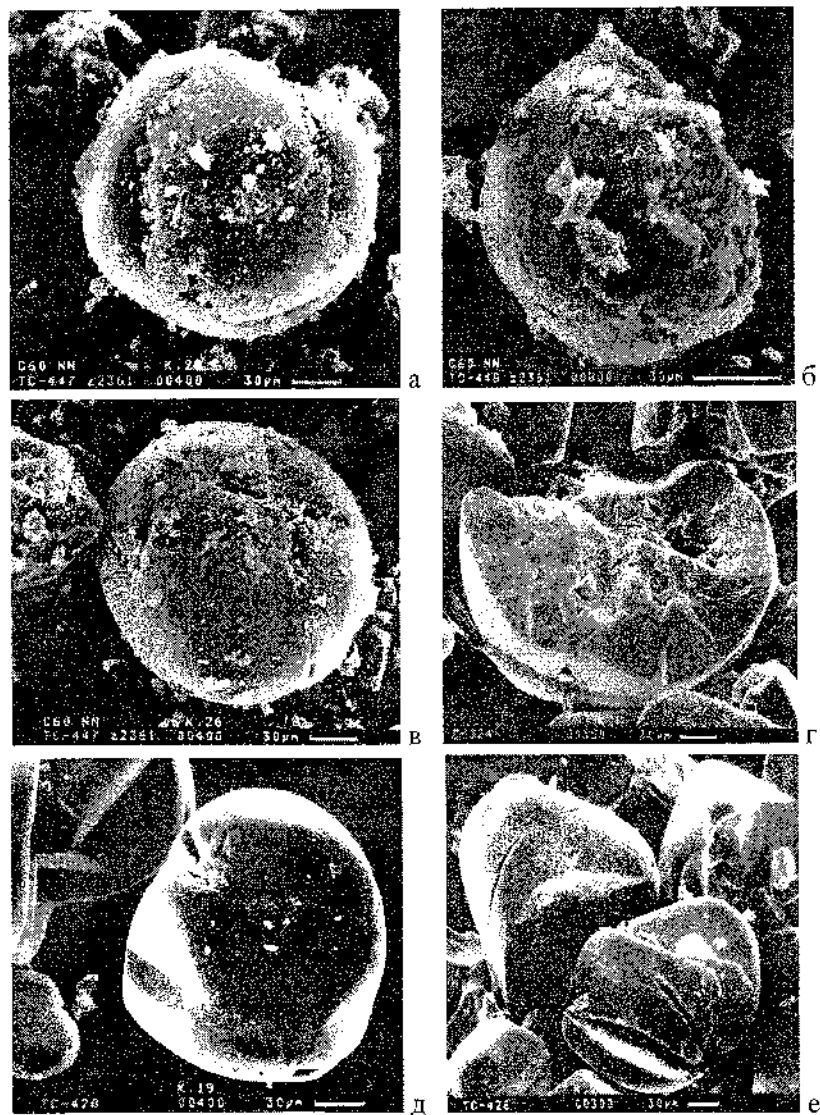


Рис. 2. Порошки фуллеренов C_{60} : а-в – фуллерены C_{60} (Нижний Новгород); г-е – фуллерены C_{60} (Минск, УП «КБТЭМ-ОМО»)

Предполагалось, что препарирование изломов такого материала, как графит, отличающегося высокой хрупкостью, создаст возможность получения частиц шаровидного графита с их расколом и без разрушения. Исследование в сканирующем электронном микроскопе выбранных образцов с шаровидным графитом (образец 4), а также с шаровидным и вермикулярным графитом (образец 1) подтвердило такое предположение. По результатам исследования изломов образцов 1 и 4 установлено, что наряду с обычным шаровидным графитом (рис. 1, а-г) в изломах наблюдаются фуллереноподобные сфероидальной формы плотные частицы (рис. 1, д-з). На рис. 2 для сравнения приведены результаты ранее проведенного исследования частиц фуллеренов C_{60} , изготовленных в Минске и Нижнем Новгороде. Наблюдается некоторое сходство морфологии частиц фуллеренов и фуллереноподобных частиц шаровидного графита в чугунах.

Таким образом, фуллерены в чугунах с шаровидным графитом обнаружены, но в малых количествах, соизмеримых с точностью определения фазового состава методом рентгеноструктурного анализа ($\pm 5\%$).

Литература

1. Чень Си-шень. Взаимоотношение шаровидного графита с аустенитом при эвтектической кристаллизации чугуна. Киев: АН УССР. 1961. С. 39.
2. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа «X-Ray», версия 2.0. М.: МГУ, 1995.

FULLERENECONTAINING PHASES IN CAST IRONS

N. A. Svidunovich¹, D. V. Kuis¹, A. V. Savaschenko¹, T. A. Morozova¹,
G. P. Okatova²

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²Institute of Powder Metallurgy of National Academy of Science of Republic of Belarus, Minsk, Belarus

The present investigation is being carried out with the purpose of searching of ways of the relatively cheap fullerenes production in the line of investigation of the mechanism and checking of possible nucleation of the fullerit, built from molecules C_{60} .

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИГАТУРЫ
НА ОСНОВЕ Ni – С**

**Н. А. Свидуневич¹, Д. В. Куис¹, А. В. Савашенко¹,
Т. А. Морозова¹, Г. П. Окатова², В. С. Урбанович³,
А. В. Чуевский³**

¹Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск,
Беларусь

³Институт физики твёрдого тела и полупроводников
НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Настоящие исследования проведены с целью получения новых наноструктурированных сплавов Ni - С. Изучены микроструктура и фазовый состав образцов, измерена микротвёрдость. Рассмотрена возможность получения наноструктурированных сплавов.

Получение наноструктурированных лигатур для различных композиций порошков является новой и весьма перспективной задачей. Многие специальные стали и сплавы содержат в своем составе никель. Поэтому получение наноструктурированных никелевых лигатур позволит изготовить изделия, которые способны работать в условиях воздействия коррозионных сред и высоких температур.

Методика подготовки экспериментальных образцов

В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки карбонильного никеля (90%) и чешуйчатого графита (10 мас.%).

Один состав шихты готовился сухим перемешиванием вручную в течение 1 ч. Для второго состава шихта растиралась в

яшмовой ступке также в течение 1 ч с добавлением этилового спирта.

В контейнере высокого давления (рис. 1) из приготовленных смесей прессовались цилиндрические заготовки 1 диаметром 10 мм и высотой 2,2 мм, которые затем устанавливались внутри цилиндрического графитового нагревателя 2, размещённого в осевом отверстии контейнера высокого давления 3. По торцам заготовок располагались торцевые теплоизолирующие заглушки 4, изготовленные из прессованного графитоподобного нитрида бора.

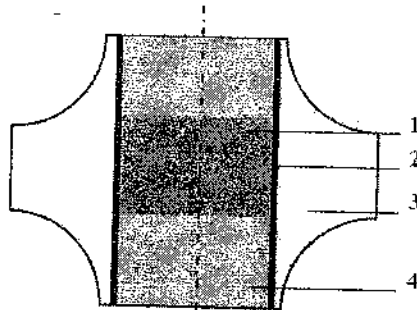


Рис. 1. Вид контейнера высокого давления со спекаемой заготовкой: 1 – заготовка; 2 – трубчатый нагреватель, 3 – контейнер, 4 – теплоизолирующие заглушки

Спекание производили с использованием прессовой установки ДО 138Б усилием 6,3 МН при давлении 5 ГПа и температурах 800 – 2000 °С. Для спекания использовали устройство высокого давления типа наковальни с углублениями. Контейнер устанавливали в устройство высокого давления и сжимали до необходимого давления. Затем включали ток нагрева. Время спекания составляло 2 мин, после чего выключался ток нагрева и давление снижалось до атмосферного. Спеченный образец извлекался из контейнера.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Относительная погрешность определения плотности спеченных образцов не выше 0,2 %.

Таблица 1

Плотность композитов (10%) $C_{тр}$ + 90 мас.% Ni при разных режимах спекания (давление спекания 5 ГПа)

Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	
	Сухое перемешивание	Перемешивание в спирте
800	6,87	7,05
1000	6,4	6,89
1200	6,65	6,76
1400	7,06	6,9
1600	7,06	6,82
1650	7,12	6,82
$T = 2000$ °С, время спекания, ч		
0,5	–	6,94
1	–	6,58
1,5	–	6,45
2	–	5,9

Результаты исследований

Результаты измерения плотности спеченных образцов представлены в табл.1.

Исследование фазового состава показало, что по основным линиям все образцы идентичны, т.е. фазовый состав всех образцов одинаковый: графит и никель.

Как показывают результаты исследования, микротвёрдость композитов находится в пределах 100 – 400 МПа. В преобразованном структурно графите – мелкозернистые выделения измельчённого тёмного графита – удалось получить повышенное значение микротвёрдости – до 1100 МПа.

В Ni основе повышение микротвёрдости приблизительно в три раза выше по сравнению с исходным состоянием – в прессованном образце.

NANOSTRUCTURED ALLOYS Ni-C

**N. A. Svidunovich¹, D. V. Kuis¹, A. V. Savaschenko¹,
T. A. Morozova¹, G. P. Okatova², V. S. Urbanovich³,
A. V. Chuevski³**

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²Institute of Powder Metallurgy of National Academy of Science of
Republic of Belarus, Minsk, Belarus

³Institute of solid state and semiconductor physics of National
Academy of Science of Republic of Belarus, Minsk, Belarus

The present investigation is being carried out with the purpose of production new nanostructured alloys Ni-C. The microstructure and phase composition of samples was investigated, microhardness was measured. The fact of production of nanostructured alloy was confirmed.

ACTIVATED CARBON FOR GAS ADSORPTION¹

L. L. Vasiliev¹, A. G. Kulakov¹, D. A. Mishkinis¹,
A. M. Safonova², N. K. Luueva²

¹A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

²Institute of General and Inorganic Chemistry, Minsk, Belarus

Activated carbon fiber was chosen as an efficient gas (ammonia, methane, hydrogen) sorption material to design a gas storage system. To increase gas sorption capacity a complex compound (activated carbon fiber + chemicals) was applied and heat pipe thermal control system of gas accumulator was applied.

Introduction**1. Active carbon fibres and particles**

Carbon is well known as one of the best adsorbents for gases [1]. In contrast to the chemisorption in metal hydrides [2], microporous carbon fibers or particles adsorb the undissociated hydrogen molecules by van der Waals forces at its surface. This property is due to ability of this material to exist in a very fine powdered or fiber form with highly porous structure and due to its particular interactions between carbon atoms and gas molecules. The total amount of adsorbed hydrogen strongly depends on the pore geometry and size of carbon material as well as the storage pressure and temperature. Recently many improvements have been accomplished to obtain microporous carbonaceous materials having very high adsorbing properties for the most current gases [3]. Ammonia, methane and hydrogen are such gases the particularity of which is the gas adsorption in micropores, the mesopores and macropores do not influence the adsorption amount as they are only concerned with the gas compression [4]. Due to its high surface area and abundant pore volume, porous carbon is considered as good adsorbent. For conventional porous carbon, the hydrogen uptake is proportional to its surface area and pore volume, while, regrettably, a high hydrogen adsorption capacity

(4 ~ 6 wt %) can be only obtained at very low temperatures such as liquid nitrogen temperature, consistent with theoretical calculations. In contrast, in spite of their relatively small surface area and pore volume carbon filaments, carbon nanotubes, carbon nanofibers with high microporosity show very surprising high hydrogen storage capacity. To gain the goal of the problem – efficient ammonia, methane and hydrogen storage and transportation it is necessary to develop a high performance micro porous adsorbent material and an advanced system of the tank thermal control.

So, the cheap activated carbon production fabricated by special thermal treatment of impregnated raw (wood, sawdust, cellulose, straw, paper for recycling, peat etc.) is attractive for modern sorption technologies. The use of specific organic and non-organic compounds as raw impregnates offers production activated carbons with controlled porous structure and high yield (up to 50 weight %). Developed advanced technology allows to produce the homogeneous carbon adsorbents with benzene pore volume 0,3 – 0,6 cm³/g (70 – 80 % – volume of micropores), nitrogen surface area up to 1500 m²/g, iodine adsorption capacity 40 – 70 weight % and methane adsorption capacity up to 160 mg/g (3,5 MPa, 20 °C).

Impregnated cellulose – containing raw for manufacture special activated carbon materials for ammonia, methane and hydrogen storage systems with high microporosity, surface area and narrow micropore size distribution is the attractive host material for adsorption of different gases. Advanced industry and science have a need for carbon materials (including nanotubes) with special properties: high porosity and specific surface. The activated carbon fiber “Busofit” (Fig. 1) and activated carbon particles made from timber (IGIC NAS RB) (Fig. 2,3) fabricated in Belarus are such perspective materials.

“Busofit” is an universal adsorbent, which is efficient to adsorb different gases (H₂, N₂, O₂, CH₄, NH₃). In our experiments two samples of activated carbon “Busofit” obtained by new technology were investigated. The surface inside the samples was measured with “Micromeritics AccuSorb 2100” and BET Sorbtometer NOVA and is equal from 1140 m²/g up to 1570 m²/g. Now it is clear, that ammonia, methane and hydrogen storage vessels filled with “Busofit” have some benefits (for example, methane storage capacity near 170 v/v).

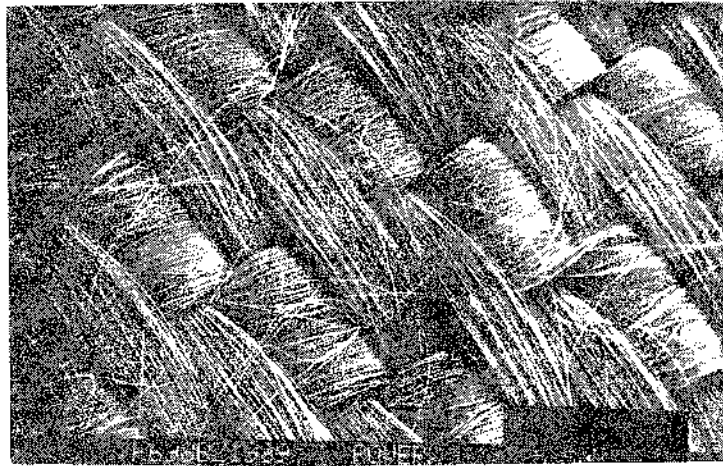


Fig. 1. Active carbon fiber "Busofit". Image multiplied by 50 times



Fig 2. Active carbon material made from wood (IGIC NAS RB)

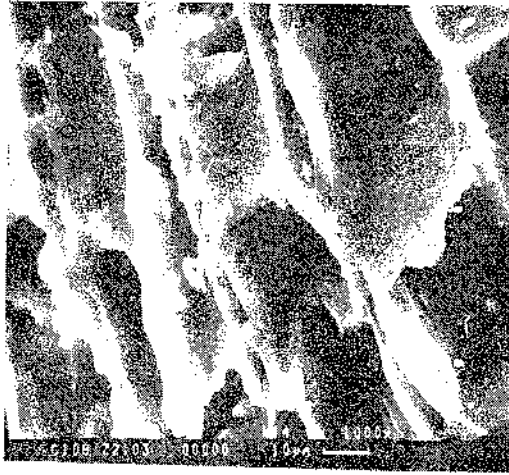


Fig 3. Active carbon material (IGIC NAS RB)

It can be considered as a typical microporous adsorbent with pore diameter near 1 – 2 nm and at the same time as material with high gas permeability. The micropore distribution is performed mostly on the carbon filament surface. Nowadays a program was undertaken to examine the parameters of an active carbon fiber to optimize both the mass uptake of ammonia, methane and hydrogen and the carbon density. “Busofit” has such advantages as:

- high rate of adsorption and desorption;
- uniform surface pore distribution (0,6 – 1,6 nm);
- small number of macropores (100 – 200 nm), with its specific surface 0,5 – 2 m²/g;
- small number of mesopores with 50 m²/g specific surface.

The total volume V , associated with an active carbon adsorbent may be split up into its components:

$$V = V_c + V_\mu + V_v + V_{\text{void}}$$

where V_c – the volume of the carbon atoms of which the adsorbent is composed; V_μ – micropores volume; V_v – meso and macropores volume; V_{void} – the space inside the vessel free from adsorbent bed. This latter V_{void} can be eliminated by making the solid block of adsorbent.

Experimental set-up

The experimental set-up is shown in Fig. 4. The analysis of isotherms of methane at the temperature interval $-40\dots+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and pressure interval $0,1 - 5\text{ MPa}$ was realized by the gravimetric control of the sample ("Busofit") during adsorption/desorption cycle. The cylindrical experimental rig of 47 mm inner diameter and 540 mm length was used to simulate full-scale conditions of the experiment. This experimental rig was made from the stainless steel and served as a simulator of the real vessel in the ratio 1 : 50. Thermocouples were attached to the sample through the sorbent bed (12,5 mm thick). Pressure sensor was used for pressure measurements in the experimental chamber.

The structure of the active carbon fiber filament is shown in Fig. 5. The rate of the adsorption/desorption of different gases (ammonia, methane, hydrogen) on the surface of "Busofit" can be evaluated by the isotherms analysis at different temperatures of the sorbent bed (Fig. 6). In order to study the sorption capacity of the adsorbent it is necessary to know the quantity of gas adsorbed on each point of the cycle.

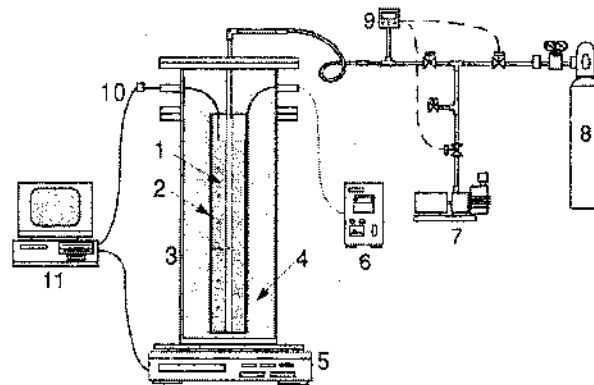
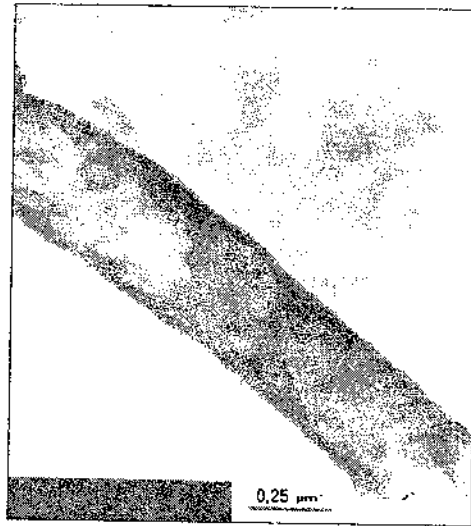
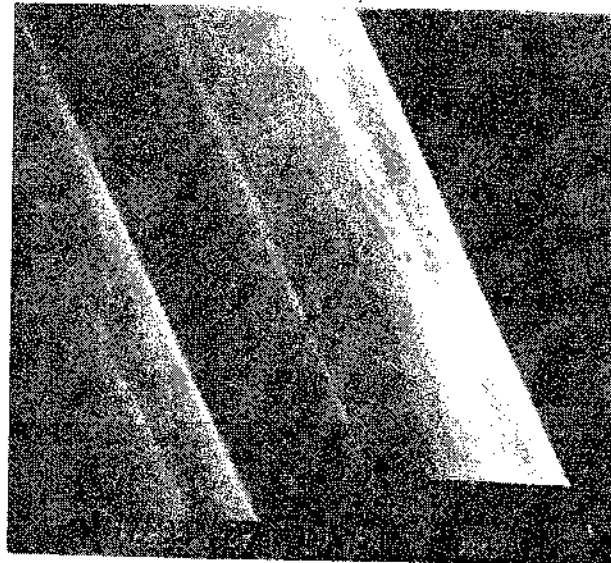


Fig. 4. Experimental apparatus: 1 – reactor bed, 2 – reactor tube, 3 – reactor vessel, 4 – insulation, 5 – balance, 6 – heating controller, 7 – vacuum pump, 8 – H₂ vessel, 9 – pressure regulation system, 10 – thermocouples, 11 – personal computer



a)



b)

Fig. 5. Active carbon fiber "Busofit". a) Image multiplied by 50000 times; b) Image multiplied by 10000 times

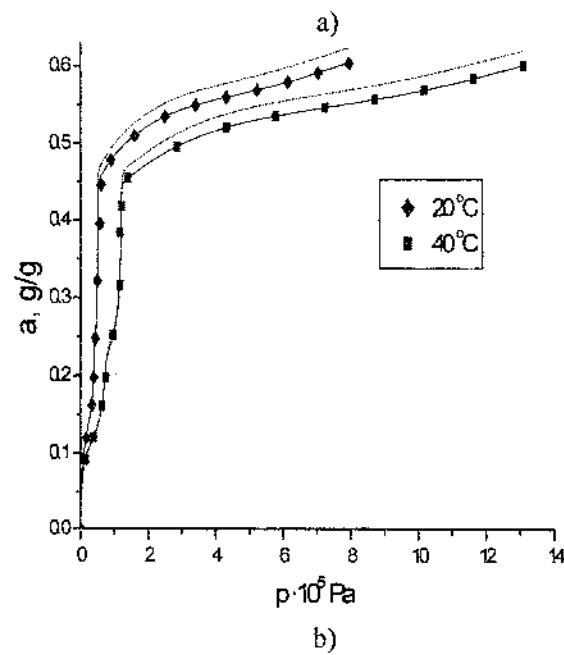
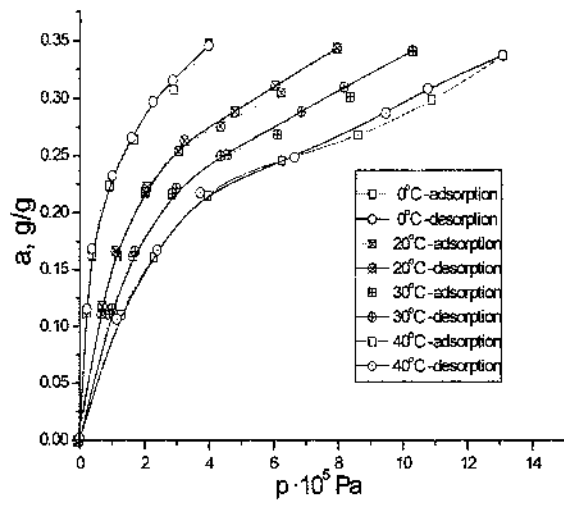


Fig. 6. Ammonia – “Busofit (a) and ammonia – “Busofit + CaCl₂” (b) isotherms. Dashed lines – calculated data

There is a general need to have a good fit of experimental isotherms and temperature and to extrapolate some isotherms beside the experimental field (Fig. 7).

For the carbon fiber "Busofit" the approach of Dubinin is well adapted and allows linking quite simply the physical properties of "Busofit" to the capacity of adsorption of the carbon fiber. The theory of micro porous volume filling, worked out by Dubinin, is widely used for quantitative characteristic of adsorptive properties and basic varieties of porous structure. The basic equation of this theory is Dubinin-Astakhov's equation, which describes the equilibrium gas adsorption on the adsorbents with micro porous homogeneous structure that has the following form:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[- \left(\frac{A}{E_0 \beta} \right)^n \right]. \quad (1)$$

Dubinin-Radushkevich equation is a special case of Dubinin-Astakhov equation ($n = 2$):

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[- BT^2 \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

The empirical coefficients in the equation for the ammonia adsorption, "Busofit" case are: $W_0 = 0,491$ and $B = 8,56 \cdot 10^{-6}$. The affinity coefficient β is an independent argument and is defined as a ratio of two gas substances adsorptive potentials at invariable adsorbent in the equation. The ammonia calculated affinity coefficients to benzene (this substance is usually taken as a standard one) differ from each other in different references. The β ammonia coefficient to benzene for "Busofit", $\beta_{\text{Busofit}} = 0,309$ was obtained on the experimental material.

Another important sorbent characteristic is a peculiar porous size. It can be defined according to the empiric expression for slit-like porous model, proposed by Dubinin: $x = k/E_0$, where x - half-width of the micro pore, nm; E_0 - the characteristic energy of benzene, 20,5 kJ/mole; k -

constant of proportionality, equal 12,0. The porous peculiar size of the "Busofit" is 11,7 Å.

In these relationships: a – sorption capacity, g/g, mmole/g; $A = RT \ln(P_s/P)$ – characteristic sorption energy, kJ/mole; B – structural constant, which characterizes the size and distribution of micropores, K^{-2} ; E_0 – characteristic energy of standard gas (usually – benzene), kJ/mole; P – pressure, Pa, kPa, MPa; T – temperature, °C, K; R – universal gas constant, kJ/(mole·K); V – volume, m^3 ; W_0 – microporous volume limit, cm^3/g ; z – compressibility factor; β – affined coefficient, ν – adsorptive substance molar volume, $cm^3/mmole$. The density of the adsorbed vapor is given by the Dubinin relation: with $\rho(T) = \rho_b - (\rho_b - \rho_0)$. The saturating vapor pressure is obtained from Clapeyron equation: $\ln(P_0) = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ (for $T < T_0$) and by extrapolation of this equation for the temperature T greater than T_c .

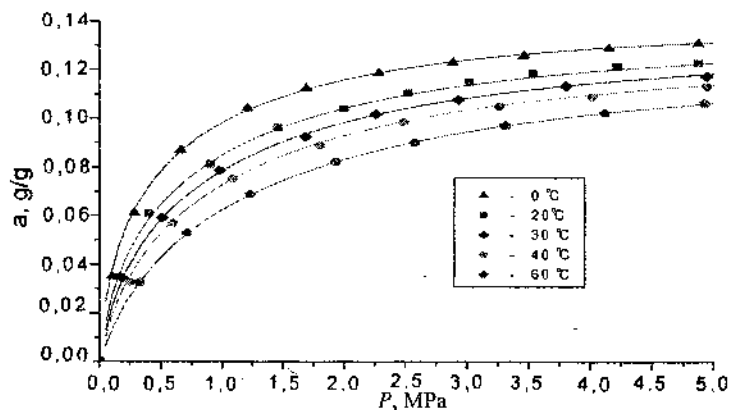


Fig. 7. Active carbon fiber "Busofit". Methane sorption isotherms, experimental data – points. Calculated data (Dubinin–Radushkevich equation) – lines

2. Active carbon fiber and chemical components

To minimize a void space and increase the adsorbent capacity of the active carbon fiber we need to compress "Busofit" together with a binder. If we combine the carbon material with metal hydride/chloride micro crystals disposed in the same volume, we can

solve the problem of efficient gas storage and transportation. For "Busofit" it is typical a micropore distribution mostly on the filament surface. A set of microcrystals of metal hydrides/chlorides is attached on the filament surface also. Combination "Busofit" + metal hydrides have some particularities to compare with the combination "Busofit" + metal chlorides. Due to the high density of metal hydrides, the systems tend to be very compact, minimizing precious volume and envelope. However, the relatively low hydrogen capacity of metal hydrides tends to make the systems heavy. Thus, metal hydride applications are best suited for systems where power and volume are more critical than weight. A hydrogen compressor or storage reservoir based on a reversible solid sorption will be attractive if the process can store high gas density. For that, the reactor must contain a large quantity of reactive mixture and the kinetics of the gas-solid reaction will be sufficiently fast. Heat and mass transfer must be high, which implies good porosity and high thermal conductivity of the reactor material. In the case of hydrogen-salt reaction, the use of a salt-binder mixture (carbon, exfoliated graphite, graphite intercalation compounds and intercalated or impregnated carbon fibers) enhanced the energy and power performances of the system. Another solution is the use of impregnated carbon fabrics saturated by metal hydrides (Fig. 8).



Fig. 8. "Busofit" filaments covered by CaCl_2 microcrystals. (Image multiplied by 10000 times)

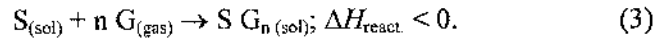
Successful application in practical systems requires particular properties of the hydride alloys. Good alloy candidates (Table 1) must have good temperature and pressure interval. This parameter dictates, along with the density of the alloy and the total uptake of hydrogen, the total energy density of the material. High energy densities allow for volume and/or weight minimization for a given storage system requirement. The plateau pressures must also be in the range of the operational constraints of the system.

Metal hydride reaction beds inside the storage vessel can be operated temperature controlled (isothermal by heat pipe heat transfer devices), or pressure controlled (isobaric). To keep the temperature of an absorbing bed constant, the pressure has to rise due to the increasing concentration which results in a higher pressure at a given temperature. To keep the pressure of an absorbing bed constant, the temperature of the hydride must decrease.

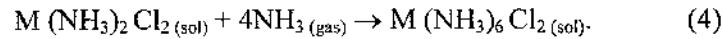
The sorbent complex compound microstructure obtained has been studied using Scanning Electro Microscope (SEM). The characterization should reveal a porous structure with a uniform distribution of salts without formation of agglomerates or distribution of particles with different dimensions.

Fig. 8 shows that the structure of the salt around the fiber is porous which is favorable for heat and mass transfer.

In absorption the reactor operates as absorber in which a solid material (metal chloride/hydride) reacts with the gas to produce an exothermic reaction:



Practically, this chemical reaction is equilibrated, and for example, in the case of transition metal chloride MCl_2 (S) and ammonia (G), the following reaction is observed:



The enthalpy of reaction $\Delta H_{react} < 0$ produced in (4) is about 50 kJ/NH₃ mol for heating. The poor thermal conductivity of the solid salt (about 0,1 W/m·K) and the very high expansion factor of the salt S during its reaction with the gas G, are two important coefficients being able to reduce the sorption capacity. Heat has to be evacuated

outside during the chemical reaction of absorption, and gas diffusion has not to be slackened to reach the solid. Conversely, in desorption phase, the reactor operates as regenerator in an endothermic reaction.

The use of additives (active carbon fiber) to the salt has two functions:

- the increase of the total sorption capacity (adsorption + absorption)
- the increase of the thermal conduction of the reactant and of the heat exchange coefficient at the interface between reactant and wall,
- the maintenance of a high porosity of the medium during the solid-gas reaction.

The addition to the salt of carbon powders, graphite compounds, expanded graphite, activated carbons, carbon fibers, carbon fabrics have enhanced the performances of the gas storage vessel. It is particularly convenient to use carbon fabrics because they possess the following main qualities:

- 2D high thermal conduction (if the precursor fibers have good thermal conductivity),
- gas permeability into the inter-fibers space,
- no discontinuities of the thermal conductivity between the reactor core and the heat exchanger wall.

The metal hydride + "Busofit" gas storage vessel can also be considered as a heat sink for the transport vehicle, or the source of energy for the air conditioning system. The heat sink absorbs and rejects metabolic, sun and equipment heat loads generated during the car transportation. Some of the low temperature metal hydrides are presented on the Table 1. One of the low temperature metal hydride materials selected for the low-pressure bed is zirconium nickel. This metal exhibits a reversible hydriding reaction between hydrides of nominal composition $ZrNiH$ and $ZrNiH_3$. The $ZrNiH$ composition represents the solubility limit.

The results of the experimental analysis of the sorption capacity of the active carbon fiber "Busofit" and fiber "Busofit" + chemicals are presented in the Table 2, the data are obtained for the room temperature, except methane ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Table 1

Metal hydride materials for the hydrogen storage and transportation

Metal hydride	Suitable as sorbent	Storage capacity, %	Temperature, °C
$\text{LaNi}_{4.2}\text{Al}_{0.46}\text{Mn}_{0.34}$	Yes	0,7 – 0,9	120 – 290
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.29}\text{Mn}_{0.21}$	Yes	0,8 – 1,0	60 – 200
$\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$	Yes	1,0	10 – 150
$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.10}\text{V}_{0.43}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.09}$	Yes	1,0	-5 – 30

Table 2

Full sorption capacity of a sorbent bed

Full sorption capacity, kg/kg, l/l of the sorbent bed	“Busofit”	“Busofit” + CaCl_2 “Busofit” + $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.29}\text{Mn}_{0.21}$
Methane, $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 60\text{ bar}$	182 l/l	–
Ammonia, g/g	0,62	0,85 – 1,00
Hydrogen, Wt. %	1,5	3,2
Methanol, g/g	0,55	–

3. Heat transfer in the sorbent bed

“Busofit” can be used as a compact sandwich with cylindrical or flat heat pipes, applied as thermal control systems.

The dynamic model of the sorbent bed has five components: 1) the equation of energy; 2) isosteric heat of desorption; 3) the equation of continuity; 4) the equation of the kinetic of sorption; 5) Dubinin and Radushkevich relationship between the gas volume adsorbed in micropore, W , and adsorption potential, A .

The energy equation:

$$r(\varepsilon c C_g + \rho C + \rho a C_a) \frac{\partial T}{\partial \tau} + r c v C_g \frac{\partial T}{\partial r} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + r q_{st} \rho \frac{\partial a}{\partial \tau}, \quad (5)$$

where the isosteric heat of desorption is:

$$q_{st} = R_{\mu} T \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \ln T} \right]_{a=\text{const}}. \quad (6)$$

The equation of continuity:

$$r \frac{\partial}{\partial \tau} (\varepsilon c + \rho a) + \frac{\partial}{\partial z} (r c v) = 0; \quad (7)$$

The equation of kinetic of sorption:

$$\frac{da}{dt} = K_{s0} \exp\left(-\frac{E}{R_{\mu} T}\right) (a_{eq} - a), \quad (8)$$

where $K_{s0} = 15 D_{s0} / R_p^2$, R_p – radii of the particle, D_{s0} – constant necessary to determine the coefficient of a surface diffusion, $D_s = D_{s0} \exp[E/(R_{\mu} T)]$.

Dubinin and Radushkevich equation of the state of gas

$$a_{eq} = \frac{W_0}{v_a} \exp\left\{-D \left\{ R_{\mu} T \ln \left[\left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^2 \frac{P_{cr}}{P} \right] \right\}^2 \right\}, \quad (9)$$

a_{eq} – adsorption capacity; W_0 – maximum micropores volume; v_a – specific volume of adsorbed media; R_{μ} – gas constant.

The solution was found for the fixed gas flow from the ANG vessel

$$2\pi \frac{d}{d\tau} \int_{\delta}^{L_1} \int_{r_0}^{r_1} (\varepsilon c + pa) r dr dz = -g / N, \quad (10)$$

with boundary conditions:

$$P|_{\tau=0} = P_0; \quad T(r, z)|_{\tau=0} = T_0(r, z) = T_{\text{env}}; \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=S} = 0; \quad -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = \alpha_{\text{env}} (T - T_{\text{env}}), \quad (12)$$

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_0} = \frac{Q_{hp}}{2\pi R_0 SN}, \quad \text{or } T|_{r=R_0} = T_{hp}, \quad (13)$$

where Q_{hp} – heat flow used to heat one cylinder of the vessel, T_{hp} – gas vessel wall temperature.

To solve the set of equations (5)-(9) with boundary conditions (11)-(13) the method of finite elements was chosen on fixed grid. The number of triangular elements in the considered area was from 200 up to 300. The algorithm of iterations was used to solve the set of equations with mutual justification.

It is necessary to note that the pressure gradient in the gas vessel is small (<700 Pa) and there is no reasons to solve the equation of momentum.

The suggested simple model gives us a possibility to obtain the field of temperature and gas concentrations during discharge procedure of the gas vessel. Successful application in practical systems requires particular properties of the hydride alloys. Suitable alloys must also have reasonable kinetics of absorption and desorption. Rapid kinetics of desorption are required for operation during the cooling mode. If it is extremely difficult to recharge the alloy to its fully hydrided state due to unfavorable absorption kinetics, it may be impractical to regenerate the material after use.

4. Heat pipe heat exchangers

The efficient system to perform a sorbent bed thermal control during its charging/discharging is heat pipe heat exchanger. "Busofit" can be used as a compact sandwich with flat, or cylindrical heat pipes being in good thermal contact with the surrounding, or source of energy (for example, gas flame, electric heater). Flat heat pipe panels (HPP) have some advantages over conventional cylindrical heat pipes, such as geometry adaptation, ability for much localized heat dissipation and the production of an entirely flat isothermal surface. The liquid-vapor system formed in capillary channels inside the heat pipe panel is capable to generate self-sustained thermally driven oscillations. Thin layer (1 – 2 mm) of the sorbent composite (for example, active carbon powder + salts) between mini-fins on the outer side of the heat pipe panel ensures an advanced heat and mass transfer during the cycle adsorption/desorption. HPP is considered as a system including some channels of capillary dimension, which are bent in a serpentine manner and the ends are joined. This device is filled partially with working fluid. The flow instabilities inside of this device are produced due to the heat input in one part of it and heat output from the another part by heating multi-channels ($H = 2$ mm, $L = 5$ mm) at one end and simultaneously cooling the other end thus resulting in pulsating fluid. This heat input and output stimulates a heat transfer, as a combination of sensible and latent heat portions. The flow instabilities are a superposition of various underlying effects. In our experiments as an experimental set-up an aluminum multi-channel panel was chosen. The main parameters of flat aluminium heat pipe panel (Fig. 8), developed in the Luikov Institute are: HPP width – 70 mm, HPP height – 7 mm, HPP length – 700 mm, evaporator length – 98 mm, condenser length – 500 mm, mass – 0,43 kg. Propane was applied to fill the HPP and it is interesting as a working fluid with the point of view of its compatibility with all heat pipe envelopes and wick materials (aluminum, steel, stainless steel, copper, Al_2O_3 , et). The typical heat pipe panel for sorbent bed thermal control is shown in Fig. 9.

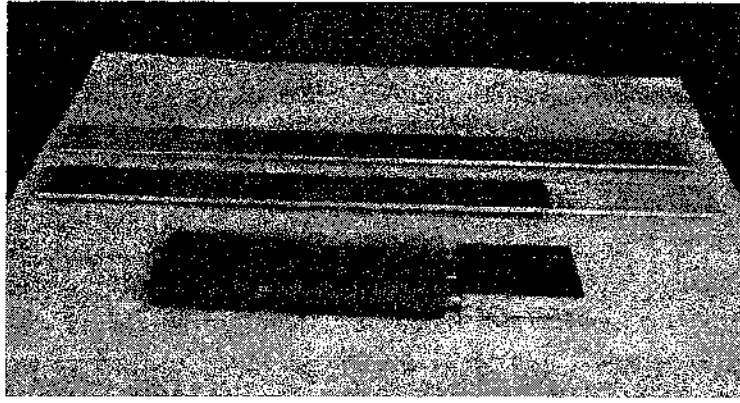


Fig. 9. Heat pipe panels (pulsating heat pipe) for sorbent bed thermal control

Conclusions

To improve the parameters of the gas storage system the active carbon fiber and metal hydride/chloride with the binder was suggested. Some sorption capacity data for a new material were obtained. The use of a thermo-chemical material based on carbon nano-fibers in a solid sorption reactor promises a good perspective for design a new type of gas storage tanks.

References

1. Hui-Ming Cheng, Quan-Hong Yang, Chang Liu. Hydrogen storage in carbon nanotubes // *Hydrogen Energy*. 2002. Vol. 27. P. 193–202.
2. Kuznetsov A. V., Vafai K. Analytical comparison and criteria for heat and mass transfer models in metal hydrides packed beds // *Hydrogen Energy*. 1995. Vol. 38, No. 15. P. 2873–2884.
3. Vasiliev L. L., Mishkinis D. A., Antukh A. A., Vasiliev L. L. Jr. Solar – Gas solid sorption refrigerator // *Adsorption*. 2001.No. 7. P. 149–161.
4. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Mishkinis D. A., Rabetsky M. I. Adsorbed natural gas storage and transportation vessels // *Int. J. Therm. Sci.* 2000. Vol. 39. P. 1047–1055.

АКТИВИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД КАК СОРБЕНТ ГАЗОВ

Л. Л. Васильев¹, А. Г. Кулаков¹, Д. А. Мишкиннис¹,
А. М. Сафонова², Н. К. Лунева²

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

С целью разработки системы хранения газов исследовано активированное углеродное волокно, которое может служить эффективным сорбентом газов (аммиак, метан, водород). Для увеличения сорбционной способности использовали сложный компаунд (активированное углеродное волокно + хлориды металлов), при этом применялась система терморегулирования газового аккумулятора на базе тепловых труб.

**МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО
ДАВЛЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ФУЛЛЕРЕНАМИ**

Э. М. Шпилевский¹, Г. Шилагарди², Г. С. Ахремкова¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь. Email: eshpilevsky@gambler.ru

²Монгольский национальный университет,
Улан-Батор, Монголия. Email: gshilagardi@yahoo.com

Показано, что пропиткой полиэтилена высокого давления в толуольном растворе фуллеренов и последующей сушкой достигается ввод фуллеренов в матрицу, при этом имеет место как одномолекулярное размещение молекул фуллерена, так и кластерное. Это подтверждают оптическая спектроскопия и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Появление неспаренных электронов свидетельствует о взаимодействии фуллеренов с полимерной матрицей. Размещенные в матрице полиэтилена высокого давления фуллерены изменяют его механические и трибологические свойства.

Введение

Важным направлением современного материаловедения является использование модификаторов структуры и свойств. Модификация материалов направлена прежде всего на то, чтобы некоторым изменением их структуры воздействовать в заданном направлении на ряд свойств этих материалов при возможном сохранении комплекса остальных свойств. Фуллерены – углеродные кластеры-молекулы с уникальными характеристиками – представляют собой наиболее перспективные модификаторы [1].

Размещенные в матрице полимерного материала фуллерены могут влиять на атомно-электронные процессы всего ансамбля молекулярных цепочек полимера. В настоящей работе исследовалась возможность модификации полимеров фуллеренами и влияние последних на механические и трибологические свойства полиэтилена высокого давления.

1. Модифицирование полиэтилена высокого давления фуллеренами

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) при комнатной температуре не растворяется в жидких растворителях. При нагреве ПЭВД размягчается, но остаётся достаточно вязким даже при температуре 160 °С, дальнейший нагрев ПЭВД приводит к его деградации. В то же время при температурах 100-130 °С можно получить достаточно однородную жидкую массу ПЭВД в параксилоле (температура кипения 138 °С), в котором он хорошо растворяется.

В настоящей работе использовался промышленно выпускаемый полиэтилен высокого давления в виде гранул и пленки толщиной 60 мкм. Исходным материалом для наполнителя служил фуллеритовый порошок, изготовленный нами на установке ДУФ [2,3]. В полимерную матрицу фуллерены вводились двумя способами: смешиванием растворов и пропиткой плёнок ПЭВД раствором фуллерена C₆₀ в толуоле.

1. В тигель с ПЭВД в виде гранул (~ 2 г) добавляли некоторое количество раствора фуллеренов в параксилоле, необходимое для получения нужного состава, и помещали в печь, нагретую до температуры 135-140 °С. В указанном температурном режиме смесь при интенсивном перемешивании выдерживали до полного растворения гранул ПЭВД. Далее формировали плёнки на стеклянной подложке, проводили охлаждение и отверждение наполненного полимера.

2. Содержание фуллеренов в пленке варьировали путем изменения времени пропитки. После модифицирования плёнок ПЭВД путем пропитки их высушивали на воздухе, затем отжигали в печи.

2. Механические свойства

Механические свойства плёнок модифицированного ПЭВД, сформированных из растворов, определяли на разрывной машине «Инстрон» при скорости движения подвижных захватов 60 мм/мин. Их прочностные характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1
Механические свойства композита ПЭВД+С₆₀

Массовая доля С ₆₀ , %	Предел упругости при растяжении, σ_y , МПа	Прочность при разрыве, σ_p , МПа	Относительное удлинение при пределе упругости, ϵ_y , %	Модуль упругости, Е, МПа
0,0	5,2	8,8	4,1	131
0,01	7,4	10,1	5,0	147
0,05	6,6	10,6	4,1	166
0,1	5,2	9,0	3,6	147
0,25	6,0	9,4	5,6	113

Из данных табл. 1 следует, что прочностные характеристики ПЭВД, модифицированного фуллеренами, зависят от концентрации введённых фуллеренов.

Во всех экспериментах наблюдалось немонотонное изменение предела прочности при разрыве в зависимости от содержания наполнителя. При содержании 0,05 мас.% фуллеренов С₆₀ ПЭВД имел максимальные значения предела прочности и модуля Юнга.

Высокая растворимость фуллерита в парахсилоле, что позволяло деструктурировать его до молекулярного уровня, и сама химическая природа фуллеренов обусловили повышенные прочностные свойства допированного С₆₀ ПЭВД. Увеличение прочности связи ведет к усилению «жесткости» молекулы полимера в граничном слое и к более рыхлой молекулярной упаковке, возникновению в системе гетерогенности на молекулярном и структурном уровнях.

Механические свойства ПЭВД, модифицированного фуллеренами, в конечном счете зависят от строения молекул и их структурной организации: взаимного расположения, плотности упаковки молекул, характера надмолекулярных образований.

3. Исследование трибологических свойств материалов с разным содержанием углеродных частиц

Исследование трибологических свойств исходных и модифицированных образцов ПЭВД осуществляли на машине трения ТАУ-2М по схеме «палец - диск». Контртело – цилиндрический стержень с закругленным торцом, изготовленный из стали 40Х (40-50 HRC).

Изучалась зависимость коэффициента трения от массовой доли наполнителя. В табл. 2 приведены коэффициенты трения для образцов, полученных из растворов, с разной массовой долей фуллерена C_{60} .

Таблица 2

Значения коэффициентов трения для ПЭВД, модифицированного фуллеренами (нагрузка 8,6 кПа)

Композиционный материал	Массовая доля наполнителя, %	Коэффициент трения (начальные значения)	Коэффициент трения (на 3000-м обороте)
ПЭВД	0	0,38	0,46
ПЭВД + C_{60}	0,01	0,40	0,36
ПЭВД + C_{60}	0,05	0,42	0,43
ПЭВД + C_{60}	0,1	0,44	0,39
ПЭВД + C_{60}	0,25	0,41	0,41

Введение фуллеренов в полимер по-разному влияет на коэффициент трения. В зависимости от массовой доли наполнителя он повышается (понижается) либо остается на уровне исходного материала. Для композитов, наполненных фуллереном C_{60} , наблюдается эффект некоторого снижения коэффициента трения.

В табл. 3 приведены коэффициенты трения для образцов, полученных модифицированием готовых пленок ПЭВД путем пропитки раствором C_{60} в толуоле. После модифицирования пленки отжигались в печи ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ мин}$).

Таблица 3

Значения коэффициентов трения ПЭВД, модифицированного фуллеренами (нагрузка 13 кПа, путь трения 130 м)

Метод модифицирования и наполнитель	Время процесса, ч	Коэффициент трения	
		без отжига	с отжигом
Исходный ПЭВД	-	0,66	0,55
Пропитка C ₆₀	0,5	0,55	0,44
	1	0,42	0,40
	24	0,57	0,44

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что коэффициент трения для модифицированного ПЭВД ниже, чем для исходного полимера. У образцов, содержащих фуллерен, он понижается на 14-36 % без отжига и на 20-27 % с отжигом.

4. Оптическая и ЭПР-спектроскопия

Оптические спектры снимались на спектрометрах «Cary» и «Nexus».

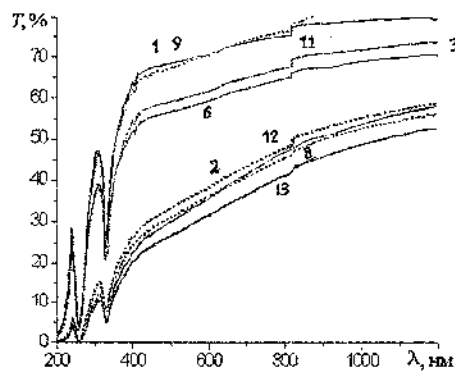


Рис. 1. Спектры пропускания образцов полиэтилена высокого давления, модифицированных пропиткой в растворе фуллеренов в толуоле: № 8, 9 – 0,5 ч; № 1, 2 – 1 ч; № 3, 6 – 6 ч; № 11, 12 – 24 ч; № 2, 8, 12, 13 – модифицированные и отожженные ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ м}$)

На рис. 1 представлены спектры пропускания полиэтилена высокого давления, модифицированного пропиткой в растворе фуллеренов C_{60} в толуоле, в широком диапазоне длин волн – от ультрафиолетовой до ИК-области спектра.

Известно, что свойства ПЭВД определяются особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры. Светопропускание ПЭВД ограничено отражением и рассеянием на поверхности, а также внутренним рассеянием, которое связано с его оптической неоднородностью, обусловленной наличием аморфной и кристаллической фаз, несколько различающихся по плотности и показателю преломления.

Как следует из рис. 1, во всех областях спектра зависимость между светопропусканием образцов и временем пропитки исходного ПЭВД изменяется немонотонно. В видимой области (без отжига и с отжигом) максимальное светопропускание наблюдается для образцов с минимальным временем пропитки (0,5-1 ч). Оптические спектры образцов со временем пропитки 24 ч занимают промежуточное положение. Практически аналогичная зависимость между светопропусканием и временем пропитки отмечена и в ИК-области спектра.

Интенсивность светопропускания при прочих равных условиях снижается с увеличением степени кристалличности полимера. Результаты исследования надмолекулярной структуры композитов методом электронной микроскопии показали, что размеры сферолитов лежат в пределах 1–1,5 мкм (рис. 2). Поэтому основной вклад в рассеянный свет вносит рассеяние на сферолитах, размеры которых одного порядка с длиной волны видимой и ближней ИК-области спектра.

Наблюдаемое для всех отожженных образцов композитов уменьшение светопропускания обусловлено увеличением степе-

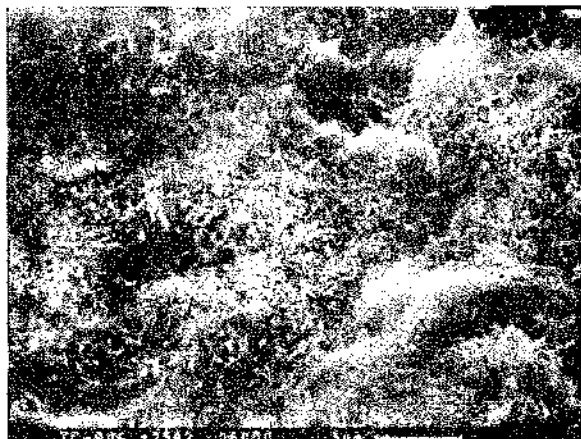


Рис.2. Вид скола пленки композита ПЭВД+C₆₀

ни кристалличности композитов. В УФ-области спектра композитов отмечены характерные для фуллерена C₆₀ полосы поглощения.

Таким образом, оптическая прозрачность композитов уменьшается в зависимости от времени пропитки полимера. Последующая термическая обработка образцов снижает светопро-

пускание в среднем на 20-25 %. По-видимому, как допирование ПЭВД фуллереном C_{60} , так и отжиг образцов воздействуют на элементы надмолекулярной структуры полимера, в результате чего изменяются оптические свойства образцов.

Фуллерены являются диамагнитными молекулами. В порошкообразном фуллерите C_{60} обнаруживается сигнал ЭПР ($g = 2,0027$), идентифицированный как катион-радикал C_{60}^+ и представляющий собой одиночную линию шириной примерно 0,15 мТл. ЭПР-спектры фуллерита C_{60} и полиэтилена высокого давления (немодифицированного и модифицированного) снимались на радиоспектрометре «RadioPAN» (Польша) по методике, применённой в работах [4,5].

На рис. 3 представлены ЭПР-спектры полиэтилена высокого давления, модифицированного фуллеренами путём пропитки ПЭВД в растворе C_{60} в толуоле. Интенсивность, форма и ширина линий ЭПР-спектров зависит от длительности нахождения ПЭВД в растворе C_{60} .

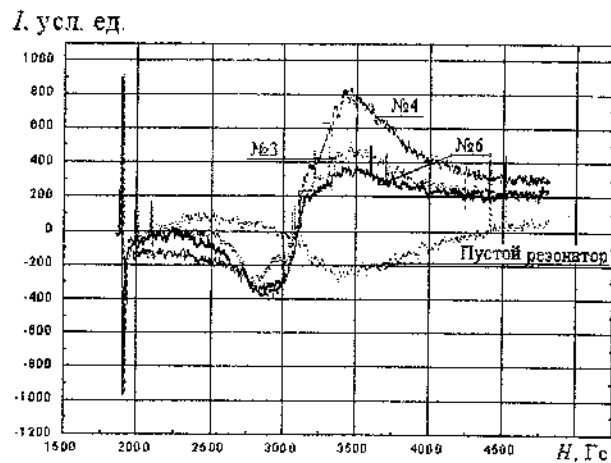


Рис. 3. ЭПР-спектры полиэтилена высокого давления, модифицированного в растворе фуллерена в толуоле: № 3 - 1 ч, № 4 - 2 ч, № 6 - 15 ч

Введение фуллеренов в ПЭВД приводит к появлению неспаренных электронов, что свидетельствует о взаимодействии фуллеренов с полимерной матрицей. Широкая резонансная линия при синфазной ЭПР-съёмке ($\Delta H > 1000$ Гс) указывает на многообразие электронных состояний в модифицированном полиэтилене высокого давления; следовательно, кластеры фуллеренов имеют различное число молекул. Таким образом, свойства ПЭВД в значительной степени зависят от долевого содержания фуллеренов. В области невысоких концентраций наполнителя его действие сводится к тому, что в результате взаимодействия молекул C_{60} с полимерными молекулами происходит повышение эффективной плотности сетки полимера. Связи макромолекул полимера с молекулами C_{60} можно рассматривать как дополнительные узлы пространственной структуры сетки. Это дополнительное структурирование определяет механические свойства системы ПЭВД – C_{60} . Молекулы C_{60} влияют на условия надмолекулярного структурообразования матрицы, изменяя состояние полимера.

Выводы

1. Допирование ПЭВД фуллеренами приводит к изменению механических, трибологических и оптических свойств материала. Значения его физических характеристик зависят от долевого содержания фуллеренов и технологических условий приготовления (концентрации раствора, длительности пропитки, температуры сушки).

2. Пропиткой полиэтилена высокого давления в растворе фуллеренов в толуоле и последующей сушкой достигается ввод фуллеренов в матрицу ПЭВД, что подтверждают оптическая и ЭПР-спектроскопия. Введение фуллеренов в ПЭВД приводит к появлению неспаренных электронов, свидетельствующему о взаимодействии фуллеренов с полимерной матрицей. Широкая резонансная линия при синфазной ЭПР-съёмке ($\Delta H > 1000$ Гс) указывает на многообразие электронных состояний в модифицированном полиэтилене высокого давления, следовательно, кластеры фуллеренов имеют различное число молекул.

3. Оптическая прозрачность ПЭВД, модифицированного фуллеренами, уменьшается в зависимости от времени пропитки

полимера. Последующая термическая обработка образцов снижает светопропускание в среднем на 20-25 %.

Литература

1. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 6. С. 106–112.
2. Дрозд А.С., Матюшков В.Е., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М. Дуговая установка для производства фуллеренсодержащего продукта // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы. Минск: УП «Технопринт», 2001. С. 143–149.
3. Адашкевич С.В., Ивашкевич О.А., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М., Шункевич Т.М., Солдатов А.Г. Установка для экстракции фуллеренов // Фуллерены и фуллеренсодержащие структуры в конденсированных средах. Минск: УП «Технопринт», 2002. С. 171–172.
4. Акунец В.В., Стельмах В.Ф. Особенности устройства спектрометра ЭПР для исследования фуллеренов стационарным и нестационарным методами // Фуллерены и фуллеренсодержащие структуры в конденсированных средах. Минск: УП «Технопринт», 2002. С. 117–126.
5. Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В., Шпилевский Э. М., Жуковский П., Карват Ч. Влияние кислорода на парамагнитные свойства фуллереноподобных структур // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2000. С. 98–105.

MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF THE MODIFICATION POLYTHENE BY FULLERENES

E. M. Shpilevsky¹, G. Shilagardi², G. S. Akhremkova¹

¹A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of
NAS of Belarus, Minsk, Email: eshpilevsky@rambler.ru

²National university of Mongolia, Ulaanbaatar,
Email: gshilagardi@yahoo.com

It is shown, that impregnation of polythene of a high pressure the fullerene solution in toluol and the subsequent drying reaches input fullerenes into a matrix, thus takes place as one-molecular accommodation of fullerene molecules, and clusters, that confirm optical and EPR spectroscopy. Occurrence not coupled electron testifies to interaction fullerenes with a polymeric matrix.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА С АММИАКОМ

**В. Н. Фокин, Ю. М. Шульга, Э. Э. Фокина, И. И. Коробов,
А. А. Володин, А. Г. Бурлакова, В. Е. Мурадян,
В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, Б. П. Тарасов**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия; btarasov@icp.ac.ru

Исследовано взаимодействие фуллера C_{60} и смеси $C_{60} + 8 \text{ мас. \% } NH_4Cl$ (промотор взаимодействия) с аммиаком при начальном давлении аммиака 0,6 – 0,7 МПа в интервале температур 200 – 500 °С. Установлено, что повышение температуры взаимодействия до 450 °С сопровождается постепенным накоплением в матрице фуллера атомов водорода и азота.

Исследование фуллеренов и их водородсодержащих производных – гидрофуллеренов – является актуальным и перспективным направлением современного материаловедения [1–3]. Способы получения гидрофуллеренов, несмотря на то что известны давно, непрерывно модернизируются. Проблема термической устойчивости полученных гидрофуллеренов в различных средах – важная составная часть практически каждого исследования.

К настоящему времени известно значительное количество методов получения гидрофуллеренов [4–17]: прямое некаталитическое гидрирование C_{60} при высоких (1 – 10 МПа) [4–6] или сверхвысоких $((6-70) \cdot 10^2 \text{ МПа})$ давлениях водорода и температурах 350 – 800 °С [7]; гидрирование водородом смесей фуллера

с гидридообразующими металлами или интерметаллическими соединениями при давлениях 1,0 – 2,5 МПа и температурах 300 – 400 °С [8, 9]; обработка водородом фуллерида палладия [10]; восстановление фуллеренов литием в аммиаке в присутствии *t*-BuOH [11, 12]; гидрирование фуллерена в толуоле в присутствии Ru/C в качестве катализатора [13, 14]; обработка фуллерена водородом в присутствии C₂H₅I как промотора радикального гидрирования [15]; гидрирование фуллерена путем переноса водорода из дигидроантрацена [16] или водородом (в толуольном растворе) в момент его выделения при взаимодействии Zn с концентрированной HCl [17] и др.

В работе [18] сообщается о синтезе производного фуллерена C₆₀, структура которого имеет 13-членные кольцевые отверстия размером 5,64×3,75 Å. При давлении 80 МПа и температуре 200 °С в автоклаве в течение 8 ч в такой структуре размещаются молекулы H₂ с образованием соответствующего комплекса со 100 %-м выходом. При лазерном облучении такого комплекса отверстие закрывается, оставляя молекулу водорода внутри фуллереновой структуры.

Теоретически без разрушения остова фуллерен может гидрироваться до состава C₆₀H₆₀, что соответствует 7,7 мас. % H₂ [4]. Используемые на практике методы получения гидрофуллеренов приводят к соединениям C₆₀H₂₋₄₈, содержащим 0,28 – 6,25 мас. % H₂ [5]. Гидрофуллерены являются порошками коричневого цвета, кристаллизующимися в решётке, параметр которой монотонно растёт при увеличении количества водорода в гидриде фуллерена; *a* = 14,17 Å для исходного фуллерена; 14,30 Å для состава C₆₀H₁₀; 14,55 Å для состава C₆₀H₂₆ [19].

Гидриды фуллерена состава C₆₀H₃₆ обладают белым цветом, кристаллизуются преимущественно в ОЦК-решётке с параметром *a* = 11,8 Å [20].

В ИК-спектре гидрофуллерена наиболее интенсивными являются полосы поглощения со средними волновыми числами 2850 и 2910 см⁻¹, присутствует также малоинтенсивная полоса

(2889 cm^{-1}). Все три полосы обусловлены валентными колебаниями связей С–Н [19]. Вещество с составом $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ имеет три приблизительно равные по интенсивности полосы поглощения (2910, 2850 и 2830 cm^{-1}) [15, 21].

Реакция термического дегидрирования гидрофуллеренов протекает при 500 – 550 °С. В газообразных продуктах разложения помимо водорода присутствуют молекулы CH_4 и других углеводородов [22, 23], а твёрдый остаток состоит из исходного фуллерена с «растянутой» решёткой ($a = 14,52 \text{ \AA}$) [24] и полимерного фуллерена с циклобутановыми кольцами между молекулами фуллеренов [25].

В настоящей работе описано взаимодействие фуллерена при различных температурах с аммиаком, генерирующим водород и азот. Исследования такого рода в известной нам литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

В экспериментах использовали кристаллический фуллерит C_{60} (чистота 99,8 %, удельная поверхность 1 $\text{m}^2/\text{г}$) или его смесь с 8 мас. % NH_4Cl . Предварительно фуллерит или исходную смесь растирали в агатовой ступке в атмосфере аргона (удельная поверхность полученных порошков составляла 4 или 1,4 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно). Хлорид аммония квалификации ХЧ сушили вакуумированием в течение 9 ч при 150 °С. Осушенный металлическим натрием аммиак имел чистоту 99,99 %.

Методика эксперимента

Взаимодействие фуллерита или приготовленной смеси фуллерита с хлоридом аммония (как промотором взаимодействия) с аммиаком проводили при начальном давлении аммиака 0,6 – 0,7 МПа в интервале температур 200 – 500 °С в лабораторной установке высокого давления емкостью 60 мл. Заданное количество фуллерена или приготовленной смеси (0,3 – 0,4 г) по-

мешали в контейнер из нержавеющей стали, загружали в реактор-автоклав, вакуумировали до остаточного давления ~ 1 Па в течение 30 мин при ~ 20 °С, подавали NH_3 и оставляли на 30 мин при этой же температуре. Далее реактор нагревали до заданной температуры, выдерживали при этой температуре в течение 3 ч, охлаждали до ~ 20 °С и снова нагревали. Так как в ходе рассматриваемого взаимодействия происходит увеличение давления в системе за счет выделения водорода и азота, то окончание процесса определяли по прекращению изменения давления. После проведения необходимого количества циклов нагревание – охлаждение газовую фазу сбрасывали в буферную емкость, продукты реакции выгружали в инертной атмосфере и подвергали анализу.

Отмычку продуктов азотирования для удаления NH_4Cl и других возможных хлорсодержащих примесей осуществляли по разработанной нами методике. Для этого навеску образца ($\sim 0,5$ г) заливали 10 мл абсолютного этилового спирта, и затем смесь механически перемешивали в течение 3 ч. Процедуру, как правило, повторяли дважды.

Методы анализа

ИК-спектры поглощения снимали на спектрометрах “Specord 75 IR” и “Perkin Elmer Spectrum BX”. Образцы для исследования готовили в виде таблеток с KBr (2 мг исследуемого вещества/300 мг KBr).

Масс-спектры газов, выделяемых в автоклаве в процессе синтеза, изучали с помощью спектрометра МИ 1201В. Измерения проводили в диапазоне значений от 4 до 90 отношений m/z (масса иона в атомных единицах к его заряду). Ионизация осуществлялась электронным ударом (энергия электронов 70 эВ). Регистрировались положительно заряженные ионы.

Рентгенографические исследования выполняли на автоматическом комплексе, состоящем из дифрактометра ДРОН АДП-1 (CuK_α -излучение) и управляющей ЭВМ. Погрешность определения межплоскостных расстояний не превышала 0,005 Å.

Удельная поверхность образцов рассчитывалась методом БЭТ из значений низкотемпературной адсорбции криптона после обезгаживания твёрдой фазы в вакууме при остаточном давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, температуре 300 °С в течение 15 ч. Погрешность составляла ± 10 %.

Количество водорода в продуктах реакции определяли стандартным методом сжигания образцов в токе кислорода, количество азота – по методу Кьельдаля, хлора – турбидиметрически.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа, исходный кристаллический фуллерит, являясь однофазным, кристаллизуется в ГЦК-решетке с периодом $a = 14,16$ Å, что хорошо согласуется с литературными данными [19].

Условия и результаты исследования взаимодействия фуллерена с аммиаком представлены в табл. 1.

Установлено, что при нагревании до 450 °С (образцы 1–5 и 7–12) фуллерен относительно устойчив в среде аммиака: в этих условиях, независимо от присутствия или отсутствия NH_4Cl , кристаллическая структура фуллерита сохраняется, но с повышением температуры происходит постепенное накопление в ней атомов водорода и азота и, как следствие, образование фаз внедрения. В отсутствие NH_4Cl максимальный состав $\text{C}_{60}\text{H}_4\text{N}_{0,4}$ ($a = 14,720$ Å) получен при 450 °С (образец 5). Присутствие хлорида аммония (образцы 7–12) способствует более быстрому проникновению в матрицу фуллерита атомов водорода и азота уже при 200 °С: по данным рентгенофазового анализа, с ростом температуры гидроазотирования параметр решётки, как правило, не претерпевает значительных изменений и остается в пределах 14,16–14,22 Å.

Одним из подтверждений устойчивости фуллерена в условиях гидроазотирования до 450 °С является наличие в газовой фазе помимо аммиака только молекул N_2 и H_2 , о чем свидетельствует масс-спектрометрический анализ.

В ИК-спектрах образцов, обработанных аммиаком при 450 °С и ниже, можно видеть полосы поглощения, обусловленные фуллереном и для образцов 7–12 хлоридом аммония. Широкие полосы поглощения в ИК-спектрах всех образцов со средними волновыми числами ~3480 и 1610 см⁻¹ связаны с колебаниями молекул воды, адсорбированных порошком КВг при его измельчении. При температуре обработки 450 °С появляется полоса поглощения (2900 см⁻¹), которую можно отнести к валентным колебаниям связи С-Н.

Таблица 1
Продукты взаимодействия фуллерена с аммиаком для разных условий синтеза

Номер образца	Условия синтеза			Продукты взаимодействия		
	T, °С	Время, ч	P _{NH₃} , МПа	Фазовый состав	Период решётки, a, Å	Удельная поверхность, м ² /г
1	250	28	0,72	C ₆₀ H ₈ N _{0,2}	14,190	0,9
2	300	34	0,70	C ₆₀ H ₀ N _{0,2}	14,167	2,2
3	350	36	0,65	C ₆₀ H ₂ N _{0,3}	14,189	0,7
4	400	32	0,65	C ₆₀ H ₂ N _{0,3}	14,202	0,6
5	450	32	0,65	C ₆₀ H ₄ N _{0,4}	14,720	0,7
6	500	32	0,70	рентгеноаморфен		4,2
7*	200	30	0,72	C ₆₀ H ₈ N _{0,6}	14,203	12,4
8*	250	32	0,64	C ₆₀ H ₈ N _{0,4}	14,165	7,9
9*	300	32	0,60	C ₆₀ H ₆ N _{0,4}	14,152	9,8
10*	350	30	0,68	C ₆₀ H ₂ N _{0,8}	14,189	3,2
11*	400	32	0,64	C ₆₀ H ₄ N _{0,6}	14,226	4,1
12*	450	30	0,68	C ₆₀ H ₈ N _{0,6}	14,223	2,3
13*	500	30	0,68	рентгеноаморфен		26,7

*Синтез проводился в присутствии 8 мас. % NH₄Cl.

Эффективность предложенной методики отмывки образцов от хлорида аммония спиртом (дважды) показана на примере образца № 8: после обработки спиртом содержание хлора в об-

разце уменьшилось с 4,1 до 0,2 мас. %, азота – с 2,8 до 0,9 мас. %, водорода – с 1,4 до 1,1 мас. %.

Гидроазотирование фуллерена при 500 °С приводит, независимо от присутствия в исходной смеси NH_4Cl , к рентгеноаморфному продукту, не содержащему азота (данные химического анализа) и имеющему суммарный состав $\text{C}_{60}\text{H}_{10}$.

Величина удельной поверхности кристаллических продуктов гидроазотирования, проведенного в присутствии хлорида аммония, достигает 12,4 м²/г, а для рентгеноаморфного продукта составляет 26,7 м²/г.

Установленный факт постепенного накопления в матрице фуллерита атомов водорода и азота хорошо согласуется с известным положением о наличии в кристаллической решетке фуллерита двух тетраэдрических и одной октаэдрической пустот, пригодных для внедрения в них атомов водорода и азота.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-03-97231 и 03-03-32796).

Литература

1. Hirsch A.H. Chemistry of fullerenes. Stuttgart: Georg Thieme, 1994. 203 p.
2. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: АДЕФ-Украина, 2001. 147 с.
3. Матысина З. А., Щур Д. В. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. Днепропетровск: Наука и образование, 2002. 420 с.
4. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 149–166.
5. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами // Альтернативная энергетика и экология. 2002. № 3. С. 20–38.

6. Schur D. V., Tarasov B. P., Shul'ga Yu. M., Zaginaichenko S. Yu., et al. Hydrogen in fullerites // *Carbon*. 2003. Vol. 41. P. 1331–1342.
7. Башкин И. О., Абросимова Г. Е., Антонов В. Е., Харкунов А. И. и др. Фуллерены под высоким давлением водорода // Тр. 7-й Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов» (Алушта, 2001). Киев: АДЕФ-Украина, 2001. С. 686–687.
8. Тарасов Б. Б., Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Румынская З. А. и др. Синтез гидридов фуллеренов взаимодействием фуллери-та с водородом, выделяющимся из гидридов интерметаллических соединений // *ЖОХ*. 1998. Т. 68, вып. 10. С. 1585–1589.
9. Tarasov B. P., Fokin V. N., Moravsky A. P., Schul'ga Yu. M., et al. Hydrogenation of fullerenes C_{60} and C_{70} in the presence of hydride-forming metals and intermetallic compounds // *J. Alloys Comp.* 1997. Vol. 253–254. P. 25–28.
10. Лобач А. С., Тарасов Б. П., Шутьга Ю. М., Перов А. А., Степанов А. Н. Реакция D_2 с фуллеридом палладия $C_{60}Pd_{4,9}$ // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1996. № 2. С. 483–485.
11. Hauffler R. E., Conceicao J., Chibante L. P. F., Chai Y., et al. Reduction with lithium in ammonia in the presence of t-BuOH // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 8634–8639.
12. Banks M. R., Dale M. J., Gosney I., Hodgson P. K. G., et al. Birch reduction of C_{60} – a new appraisal // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993. No. 14. P. 1149–1155.
13. Shigematsu K., Abe K., Mitani M., Tanaka K. Catalytic hydrogenation of C_{60} fullerene // *Chem. Express*. 1992. Vol. 7, No. 12. P. 37–40.
14. Shigematsu K., Abe K., Mitani M., Tanaka K. Catalytic hydrogenation of fullerene C_{70} // *Chem. Express*. 1993. Vol. 8. P. 957–960.

15. Attalla M. I., Vassallo A. M., Tattam B. N., Hanna J. V. Preparation of hydrofullerenes by hydrogen radical induced hydrogenation // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, No. 24. P. 6329–6331.
16. Ruchardt C., Gerst M., Ebenhoch J., Beckhaus H.-D., et al. Transferhydrierung und Deuterierung von Buckminsterfulleren C_{60} durch 9,10-Dihydroanthracen bzw. 9,9',10,10'-[D₄]-Dihydroanthracen // *Angew. Chem.* 1993, Vol. 105. P. 609–611.
17. Darwish A. D., Abdul-Sada A. K., Langley G. J., Kroto H. W., et al. Polyhydrogenation of [60]- and [70]-fullerenes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1995. No. 12. P. 2359–2365.
18. Murata Y., Murata M., Komatsu K. 100 % Encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation of $H_2@C_{60}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 7152–7153.
19. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Моравский А. П., Шульга Ю. М. Синтез и свойства кристаллических гидридов фуллеренов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 10. С. 2093–2096.
20. Hall L. E., McKenzie D. R., Attalla M. I., Vassallo A. M., et al. The structure of $C_{60}H_{36}$ // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, No. 21. P. 5741–5744.
21. Лобач А. С., Перов А. А., Ребров А. И., Рошупкина О. С. и др. Получение и исследование гидридов фуллеренов C_{60} и C_{70} // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 4. С. 671–678.
22. Brosa E. L., Davey J., Garzon F. H., Gottesfeld S. Irreversible hydrogenation of solid C_{60} with and without catalytic metals // *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14, No. 5. P. 2138–2146.
23. Шульга Ю. М., Мартыненко В. М., Тарасов Б. П., Фокин В. Н. и др. Термическое разложение дейтерофуллерита // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2002. № 1. С. 93–95.
24. Шульга Ю. М., Тарасов Б. П. Фуллерит C_{60} с «растянутой» ГЦК-решёткой // *Письма в ЖЭТФ.* 1998. Т. 68, вып. 3. С. 239–242.

25. Rao A. M., Eklund P. C., Venkateswaran U. D., Tucker J., et al. Properties of C_{60} polymerized under high pressure and temperature // Appl. Phys. A. 1997. Vol. 64, No. 3. P. 231–239.

ABOUT INTERACTION OF FULLERENE WITH AMMONIA

**V. N. Fokin, Yu. M. Shul'ga, E. E. Fokina, I. I. Korobov,
A. A. Volodin, A. G. Burlakova, V. E. Muradyan,
B. M. Martynenko, S. A. Baskakov, B. P. Tarasov**

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka,
Russia; btarasov@icp.ac.ru

The interaction of the fullerene C_{60} and mixture $C_{60} + 8 \text{ mas.}\%$ NH_4Cl (promoter of interaction) with ammonia was investigated at a starting NH_3 pressure of 0,6 – 0,7 MPa in the temperature range 200 – 500 °C. It was established that the increase of interaction temperature up to 450 °C was accompanied by gradual accumulation in a fullerene matrix of hydrogen and nitrogen atoms.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Е. П. Криничная¹, О. Н. Ефимов¹, А. П. Моравский¹,
В. В. Стрелец¹, К. Винклер², В. Кутнер³

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия; efimov@icp.ac.ru

²Белостокский университет, Польская академия наук,
Белосток, Польша

³Институт физической химии, Польская академия наук,
Варшава, Польша

Предложена схема процесса электрополимеризации, которая включает в себя электровосстановительное образование димеров и тримеров, а затем и высших олигомеров C_{60} с последующим осаждением на поверхности электрода во время положительной поляризации электрода. Свойства полифуллереновых плёнок были исследованы методами электронной дифракции, циклической вольтамперометрии, электронной микроскопии и атомно-адсорбционного анализа. Электронограмма осажденной KC_{60} плёнки свидетельствует о поликристаллической природе плёнки. Полимерные плёнки C_{60} остаются редокс-активными в области от 0 до $-1,4$ В в аprotонных средах.

Введение

В настоящее время в электрохимии фуллеренов особый интерес представляет исследование интеркаляционных процессов,

которые не сопровождаются растворением фуллереновых покрытий электродов. Реакционная способность фуллеренов существенно возрастает при редокс-активации (переходе к их анион-радикальным и анионным состояниям). В результате для радикалов, анион-радикалов и анионов C_{60} становятся возможными реакции (например, твердофазная электрополимеризация (ЭП) C_{60} [1], ЭП эпоксифуллерена $C_{60}O$ [2] и др.), неосуществимые для их нейтральных предшественников, или такие, которые происходили только под воздействием излучения [3-6], высокого давления [7-9] или при переносе электрона от щелочного металла на C_{60} в M_1C_{60} фуллеридах [10-14].

Однако работы по редокс-активированным реакциям фуллеренов немногочисленны и механизм процессов мало изучен в отличие от широко исследованных процессов анодной электрохимической полимеризации мономеров с образованием полисопряженных проводящих полимеров – полиацетилена, полипиррола, полианилина и др. Изучение индуцируемой переносом электрона реакции ЭП из раствора C_{60} с получением нерастворимых плёнок электроактивного полифуллерена, выяснение основных закономерностей этого процесса, природы электропроводности и величины электрической емкости позволят проводить целенаправленный и контролируемый синтез фуллереновых покрытий с заданными свойствами. Электрохимическое допирование полимерной плёнки фуллерена ионами калия может, в принципе, привести к образованию фазы K_3C_{60} , т. е. к реализации электрохимического способа получения сверхпроводящего материала [15].

Целью данной работы является изучение особенностей ЭП C_{60} и электрохимических свойств полифуллереновых покрытий.

Методика эксперимента

Исходным прекурсором служил фуллерен (C_{60} , ИПХФ, г. Черногловка), который был однократно очищен сублимацией в вакууме. Ацетонитрил (АН) квалификации «ос.ч.» для хроматографии, N-трет-бутил- α -(4-нитрофенил)нитрон (Aldrich) и фоно-

вую соль гексафторфосфат тетрабутиламмония TBAPF_6 (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Пленки поли- C_{60} осаждали в потенциодинамическом режиме. Непосредственно перед нанесением полимера подложки промывали в АН и обрабатывали в ультразвуковой ванне.

Редокс-поведение полученных плёнок изучали в $0,15 \text{ M LiBF}_4$ и АН/ $0,1 \text{ M TBAPF}_6$ без прекурсора. Электрополимеризацию и электрохимические измерения проводили в стандартных трехэлектродных ячейках. В качестве рабочего электрода использовали платиновую проволоку, впаянную в стеклянный капилляр. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока; потенциалы измерены и приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Кроме того, получены электронограммы и микрофотографии полифуллереновых плёнок.

Результаты и обсуждение

Впервые разработан эффективный метод ЭП фуллереновых плёнок из раствора C_{60} . Первоначально выполнены эксперименты по ЭП C_{60} на Pt-электроде в АН:Т (1:4)/ $0,02 \text{ M TBAPF}_6$ и $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M C}_{60}$ в режиме циклирования потенциала электрода (455 циклов). На рис. 1 приведена типичная эволюция последовательных вольтамперограмм при ЭП C_{60} . Известно, что высоковосстановленные формы C_{60} легко растворяются в органических растворителях. Напротив, в наших условиях в режиме длительного потенциодинамического циклирования в области потенциалов первых двух редокс-переходов C_{60} ($\text{C}_{60}^{0/+2}$) на зависимостях циклической вольтамперометрии (ЦВА) наблюдается увеличение интенсивностей катодных пиков, отвечающих за восстановление фуллеренов и превращение их в анионное ($-0,57 \text{ В}$) и дианионное ($-0,98 \text{ В}$) состояния, и соответствующих отчётливо выраженных анодных пиков C_{60} при $-0,46$ и $-0,89 \text{ В}$ (рис. 1, а, б), что свидетельствует об образовании полимерной плёнки на поверхности Pt-электрода. Кроме того, на зависимостях ЦВА прослеживается

появление и рост, по крайней мере, двух новых анодных пиков при $-0,15$ и $+0,10$ В, а также двух катодных пиков при $-0,20$ и $+0,10$ В.

Затем исследован процесс ЭП C_{60} в присутствии следов кислорода методами ЦВА и пьезоэлектрической микрогравиметрии (ПМГ) с использованием электрохимических кварцевых микровесов (ЭХКМ). Кислород в этой области потенциалов восстанавливается до супероксидного анион-радикала $O_2^{\cdot-}$. Присутствие в растворе следовых количеств O_2 является, по-видимому, необходимым условием для инициирования ЭП C_{60} . Поэтому изучено влияние концентрации O_2 на степень ЭП и установлено, что значение оптимальной концентрации O_2 приблизительно равно $0,8 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4} M O_2$.

Полагаем, что ЭП C_{60} иницируется электрогенерируемым анион-радикалом супероксида $O_2^{\cdot-}$. Для доказательства участия свободных радикалов в процессе ЭП C_{60} выполнены эксперименты в присутствии спиновой ловушки БФН (N-трет-бутил- α -(4-нитрофенил)-нитрон). В отсутствие БФН значительное увеличение тока на зависимостях ЦВА при циклировании потенциала от $+0,3$ до $-1,4$ В свидетельствует о том, что ЭП C_{60} протекает очень быстро, однако в присутствии БФН в электролите ЭП замедляется, а с ростом концентрации БФН не происходит совсем. По-видимому, БФН быстро реагирует с $O_2^{\cdot-}$, электрогенерированным из кислорода, с образованием устойчивого спинового аддукта (стабильного долгоживущего нитроксильного радикала). Следовательно, электрохимически генерированный анион-радикал $O_2^{\cdot-}$ иницирует радикальную полимеризацию C_{60} .

Результаты ЦВА исследований C_{60} могут интерпретироваться следующим образом. Наиболее выраженные максимумы токов при увеличении количества циклов показывают, что происходит ЭП. Однако наблюдаемое увеличение максимумов токов C_{60}^{-2-} и $C_{60}^{0/-}$ (намного меньшее, чем увеличение соответствующее

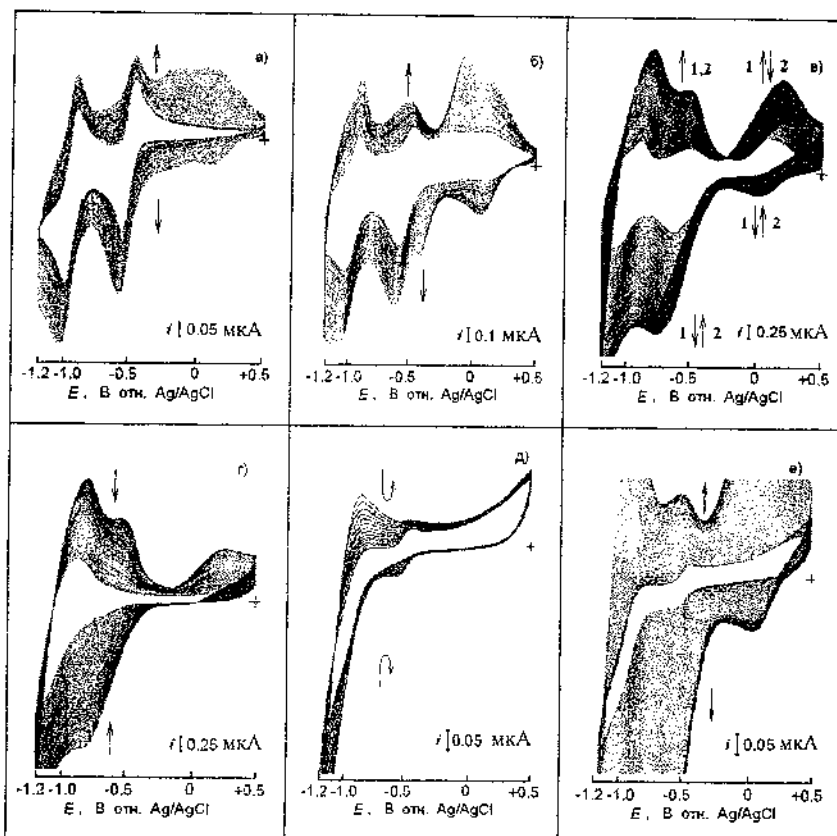


Рис. 1. Эволюция Pt-электрода ($S = 0,8 \text{ мм}^2$) в среде АН:Т (1:4)/0,02 МТВАРF₆, содержащей $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ М С}_{60}$, при циклировании потенциала электрода от +0,5 до -1,2 В: а) $1 < n < 52$; б) $53 < n < 88$; в) $89 < n < 235$; г) $236 < n < 340$; д) $341 < n < 358$; е) $359 < n < 455$. Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с

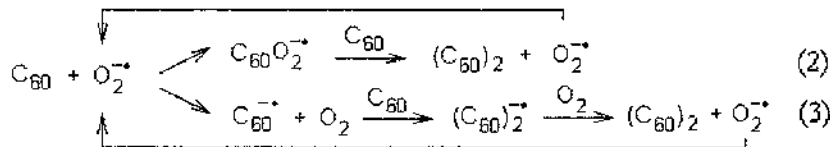
щих катодных) может быть обусловлено химическими реакциями в растворе, в приэлектродном пространстве, после электровосстановления C_{60}^{-2-} (Е'С'-процесс). Таким образом, некоторая часть дианионов C_{60}^{2-} второго электровосстановления используется в реакции, которая приводит к небольшому увеличению как C_{60}^{-2-} , так и $C_{60}^{0/-}$ анодных пиков. Химическая реакция C_{60}^{2-} может вовлекать C_{60} -субстрат и наиболее вероятно заканчиваться образованием полиядерных фуллереновых частиц - димеров $(C_{60})_2^-$ и/или $(C_{60})_2^{2-}$, а также тримеров $(C_{60})_3^-$ и/или $(C_{60})_3^{2-}$ или анионов даже высших олигомеров C_{60} .

Очевидно, эти реакции индуцируются анион-радикалом ($O_2^{\cdot-}$), который генерируется при электровосстановлении O_2 . Наиболее вероятно, $O_2^{\cdot-}$ инициирует формирование новых фуллереновых частиц на ранней стадии ЭП, т. е. в течение первых приблизительно 10 циклов. Объяснить наблюдаемые явления можно, предположив следующую схему механизма ЭП C_{60} , включающую димеризацию через [2+2]-циклоприсоединение (две молекулы фуллерена соединяются между собой ковалентными С-С-связями, образуя циклобутановый фрагмент):

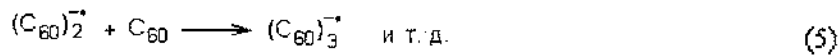
А) образование инициатора



Б) димеризация



В) рост цепи



Поскольку полиядерные частицы C_{60} в нейтральных формах гораздо менее растворимы, чем мономер C_{60} , то они необра-

тимо адсорбируются на поверхности электрода после того, как их анионы разряжаются при электроокислении. Эти частицы являются электроактивными, и электрохимическая активность демонстрируется возникновением новых пар анодных и катодных пиков при потенциалах более положительных, чем потенциал редокс-пары $C_{60}^{0/-}$. В ходе последующего циклирования происходит процесс нуклеации твердой фазы с последующим формированием сплошной компактной полимерной пленки C_{60} . Наиболее вероятно, что широкий анодный пик при 0 В (рис. 1, б, в) соответствует электроокислению, а катодный пик при 0 В (рис. 1, б) может быть отнесен к электровосстановлению этой пленки.

Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии подтверждено образование новой полисопряженной системы на электроде (наличие адсорбционных «предпиков», соответствующих электрохимическому окислению олигомеров C_{60}).

Предполагаем, что при циклировании чистого Pt-электрода в электролите после проведения многочасовой ЭП C_{60} на ЦВА наблюдается восстановление-окисление димеров C_{60} (рис. 2).

Эволюция последовательных ЦВА и частотных характеристик Δf отн. Е тщательно проанализирована и объяснена на каждой стадии ЭП C_{60} (232 цикла) в присутствии O_2 (на рис. 3, а приведены ЦВА и Δf отн. Е с 8-го по 24-й цикл). Установлено, что при ЭП происходит постоянное увеличение массы электрода, несмотря на изменение формы кривой Δf отн. Е для каждого цикла. При ЭП C_{60} обнаружен необычный эффект: реакция роста полимерной пленки имеет осциллирующий характер, т. е. все компоненты ЦВА периодически увеличиваются/уменьшаются во времени (рис. 1 и 3, б), при этом на катодных кривых при потенциалах +0,28 В (рис. 1, б) и +0,05 В (рис. 1, г) и на анодной кривой при потенциале -0,26 В (рис. 1, в) образуются отчетливые изопотенциальные точки, которые свидетельствуют о фазовых превращениях поли- C_{60} .

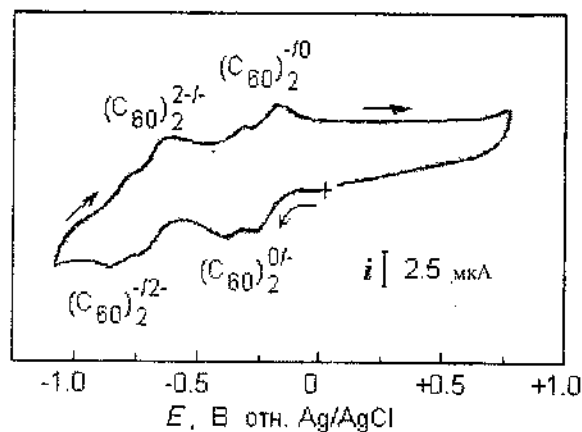


Рис. 2. Циклическая вольтамперометрия чистого Pt-электрода в среде ацетонитрила и толуола (1 : 4)/0,1 М ТВАРФ₆, содержащей $2,2 \cdot 10^{-4}$ М С₆₀, после проведения ЭП С₆₀. Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с. Площадь электрода 0,8 мм²

На рис. 3, б приведены зависимости изменения тока (Δi) и частоты (Δf) от количества циклов, построенные из полученных данных ЦВА и ЭХКМ во время ЭП плёнки С₆₀. Видно, что количество электроактивных центров (i) (рис. 3,б) для редокс-перехода С₆₀^{-1/2} меняется периодически (переход проводник – диэлектрик) и связано не с растворением, а с предполагаемой структурной реорганизацией плёнки, вызванной протекающим в ней процессом фазового превращения в более упорядоченное состояние. Следовательно, генерированный в результате электровосстановления следов О₂, присутствующих в растворе, анион-радикал О₂^{-•} инициирует образование олигомеров С₆₀ (димеров, тримеров и т. д.), которые впоследствии необратимо адсорбируются на поверхности электрода в виде полимерной плёнки при положительной поляризации электрода.

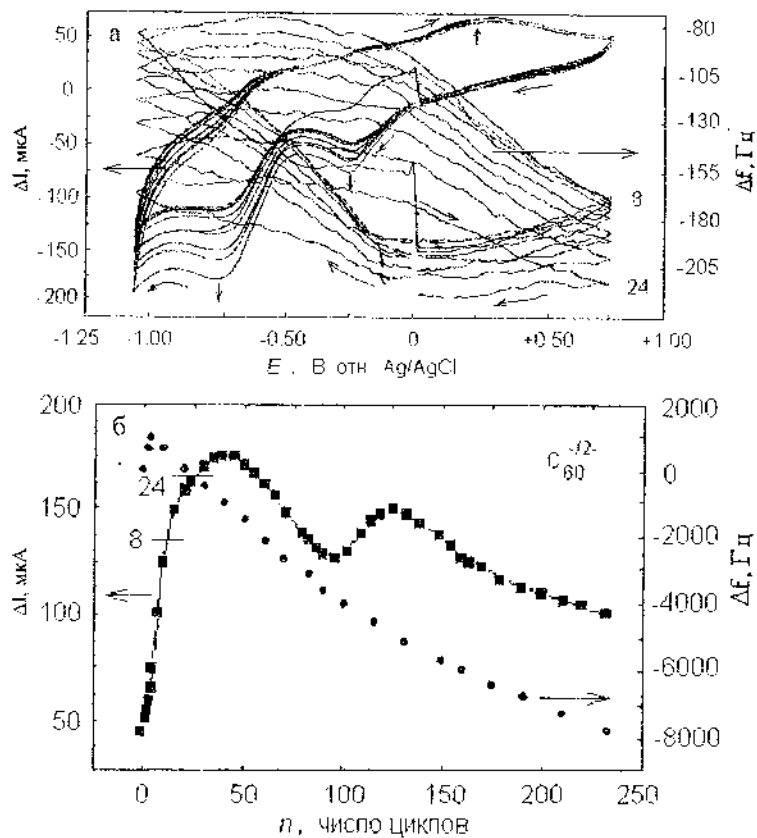


Рис. 3. Эволюция токовой Δi и частотной Δf характеристик относительно потенциала E при ЭП $3,4 \cdot 10^{-4} M C_{60}$ с 8-го по 24-й цикл на Au-электроде в среде АН:Т (1:4)/0,1 М КРР₆. Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с (а).

Зависимость Δi и Δf от количества циклов (232 цикла) для C_{60}^{-12-} при ЭП $3,4 \cdot 10^{-4} M C_{60}$ на Au-электроде в среде АН:Т (1:4)/0,1 М КРР₆. Площадь Au-электрода $19,5 \text{ мм}^2$ (б)

Анализ полученных результатов показывает, что для синтеза качественных покрытий лучше всего проводить ЭП постадийно с предварительным допированием углеродоволокон ионами K^+ в

потенциодинамическом режиме в отсутствие мономера C_{60} , которое при последующем электровосстановлении C_{60} облегчает процессы формирования полимерного фуллеренового покрытия и увеличивает его адгезию к нити. На последней стадии для получения определенного стехиометрического состава пленки KC_{60} , K_2C_{60} и K_3C_{60} электролиз проводится в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале катода: -0,75; -1,4; -1,75 В (отн. $Ag/AgCl$) соответственно. При ЭП в потенциодинамическом режиме одновременно протекают процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов калия K^+ , способствующие формированию более плотной и упорядоченной структуры осаждаемой пленки. Предложенный метод ЭП C_{60} в электролите, содержащем соли калия, позволяет варьировать содержание калия в полимерной пленке.

Преимущество электрополимеризованных C_{60} пленок заключается в образовании их непосредственно на электроде при контролируемых условиях ЭП. Необходимо отметить уникальные свойства этих пленок, подтвержденные при исследовании методами электронной дифракции (ЭД), ЦВА, электронной микроскопии и атомно-адсорбционного анализа.

Электронограмма осажденной KC_{60} пленки на углеволокне (ППАН – пиролизированный полиакрилонитрил) свидетельствует о поликристаллической природе пленки (рис. 4, в).

Полимерные $C_{60}/PPAN$ пленки остаются электрохимически активными в ацетонитрильном растворе, содержащем только фоновый электролит. Их электрохимическое поведение зависит от природы катиона электролита (рис. 5, а, б) и области циклирования потенциала. Установлено, что пленка поли- C_{60} обладает ионной и электронной проводимостью и высота катодного пика на ЦВА полимерной C_{60} пленки в среде $AN : T (1 : 4)/0,02 M TBAPF_6$ прямо пропорциональна корню

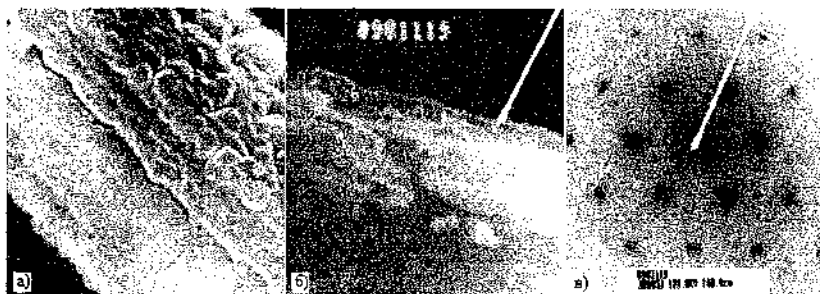


Рис. 4. Микрофотографии полимерной плёнки C_{60} /ПШАН (а) и электронограмма (в) на специально созданном поперечном изломе плёнки (б). Увеличение 10^4 . Плёнка получена ЭП (25 ч) в среде АН : Т (1 : 4)/0,003 $MKClO_4$, содержащей $2,2 \cdot 10^{-4} M C_{60}$

квадратному из скорости развертки потенциала. Это свидетельствует о существовании диффузионных ограничений массопереноса при восстановлении/окислении полимера, т. е. при вхождении в пленку катиона TVA^+ . Сравнительный анализ мономерных и электрохимически полученных полимерных плёнок показал, что полимерные пленки C_{60} /ПШАН обладают устойчивостью к растворению в обычных органических растворителях, высокими адгезионными свойствами, обусловленными высокоразвитой поверхностью электрода-подложки (углеволокна), и высокой электрической проводимостью, которая обеспечивается за счет интеркаляции ионов K^+ как в полимерную матрицу фуллерена, так и в матрицу углеродного волокна. Высокая электрохимическая обратимость и циклируемость свидетельствуют о высокой емкости C_{60} /ПШАН. Это открывает перспективы для создания нового типа электродов (полимер – углеволокно) для электрохимических систем.

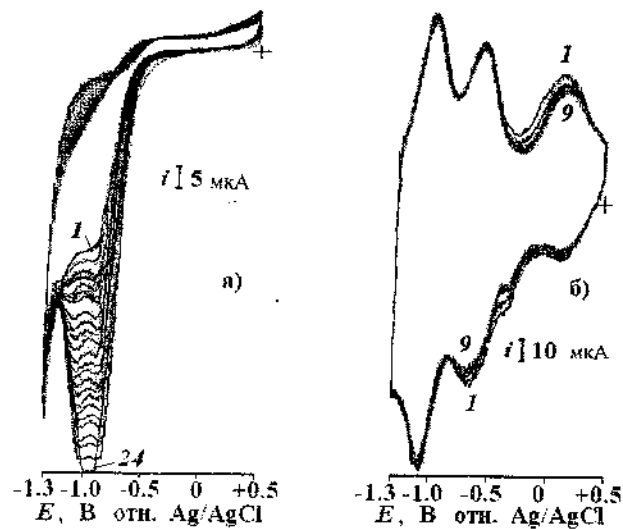


Рис. 5. Циклическая вольтамперометрия полимерной C_{60} /ППАН плёнки при скорости развёртки потенциала 50 мВ/с: а) АН/0,15 М $LiBF_4$; б) АН/0,1 М $TBAPF_6$. Площадь углеродного ППАН $0,3 \text{ мм}^2$. Цифры - номера циклов

Выводы

Впервые обнаружена инициируемая кислородом реакция электрополимеризации фуллерена C_{60} в апротонных средах на различных электродах (Pt, Ni, In_2O_3/SnO_2 , стеклоуглерод, углеродное окно). Определена оптимальная концентрация O_2 в растворе и изучена роль супероксидного анион-радикала $O_2^{\cdot-}$, которая указывает на радикальный механизм реакции. Полимерные пленки C_{60} остаются редокс-активными в области от 0 до $-1,4 \text{ В}$ в апротонных средах.

Обнаружены фазовые переходы в процессе роста плотной полимерной C_{60} плёнки, сопровождающиеся периодическим изменением электропроводности.

Методом электронной дифракции показана кристаллическая упорядоченность в структуре полимерных плёнок C_{60} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант N03-03-32692).

Литература

1. Моравский А. П., Башкин И. О., Ефимов О. Н., Криничная Е. П., Понятовский Е. Г., Стрелец В. В. Электрополимеризация фуллерена C_{60} // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 863–864.
2. Winkler K., Costa D. A., Balch A. L., Fawcett W. R. Study of fullerene epoxide electroreduction and electropolymerization processes // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 17431.
3. Rao M., Menon M., Wang K. A., Eklund P. S., Subbaswamy K. R., Cornett D. S., Duncan M. A., Amster I. J. Photoinduced polymerization of solid C_{70} films // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 224. P. 106.
4. Yeretzyan C., Hansen K., Diederich F., Whetten R. L. Coalescence reactions of fullerenes // Nature. 1992. Vol. 359. P. 44.
5. Rao A. M., Zhou P., Wang K.-A., Hager G. T., Holden J. M., Wang Y., Lee W. T., Bi X.X., Eklund P. C., Cornett D. S., Duncan M. A., Amster I. J. Photo-induced polymerization of solid C_{60} films // Science. 1993. Vol. 259. P. 955.
6. Cornett D. S., Amster I. J., Duncan M. A., Rao A.M., Eklund P.C. Laser desorption mass spectrometry of photopolymerized C_{60} films // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 5036.
7. Bashkin I. O., Rashchupkin V. I., Gurov A. F., Moravsky A. P., Rybchenko O. G., Kobelev N. P., Soifer Ya. M., Ponyatovsky E. G. A new phase transition in the T - P diagram of C_{60} fullerite // J. Phys., Condens. Mater. 1994. Vol. 6. P. 7491.
8. Yamawaki H., Yoshida M., Kakudate Y., Usuba S., Yokoi H., Fujiwara S., Aoki K., Ruoff R., Malhotra R., Lorents D. Infrared

- study of vibrational property and polymerization of fullerene C_{60} and C_{70} under pressure // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 1161.
9. Iwasa Y., Arima T., Fleming R. M., Siegrist T., Zhou O., Haddon R. S., Rotberg L. J., Lysons K. B., Carter H. L., Hebard A. F., Tycko R., Dabbagh G., Krajewski J. J., Thomas G. A., Yagi T. New phases of C_{60} synthesized at high pressure // *Science*. 1994. Vol. 264. P. 1570.
 10. Stephens P. W., Bortel G., Faigel G., Tegze M., Janossy A., Pekker S., Oszlanyi G., Forro L. Polymeric fullerene chains in Rb_1C_{60} and K_1C_{60} // *Nature*. 1994. Vol. 370. P. 636.
 11. Chauvet O., Oszlanyi G., Forró L., Stephens P. W., Tegze M., Faigel G., Janossy A. Quasi-one-dimensional electronic structure in orthorhombic RbC_{60} // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72. P. 2721.
 12. Pekker S., Janossy A., Mihaly L., Chauvet O., Carrard M., Forro L. Single crystalline (KC_{60}): a conducting linear alkali fulleride polymer // *Science*. 1994. Vol. 265. P. 1077.
 13. Pekker S., Forro L., Mihaly L., Janossy A. Orthorhombic AC_{60} : a conducting linear alkali fulleride polymer // *Solid State Commun.* 1994. Vol. 90. P. 349.
 14. Martin M. C., Koller D., Rosenberg A., Kendziora C., Mihaly L. Infrared and Raman Evidence for Dimers and Polymers in Rb_1C_{60} // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51. P. 3210.
 15. Dubitsky Yu. A., Zaopo A., Efimov O. N., Korneenkov Yu. V., Krinichnaya E. P., Lobach A. S., Moravskii A. P., Strelets V. V., Tkachenko L. I. Layered materials by electrochemical deposition of alkali fullerides // *Fullerene Science and Technology*. 2000. Vol. 8, No. 1, 2. P. 17–25.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYFULLERENE COATINGS

E. P. Krinichnaya¹, O. N. Efimov¹, A. P. Moravskii¹,
V. V. Strelets¹, K. Winkler², W. Kutner³

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia; efimov@icp.ac.ru

²Bialystok University, Polish Academy of Sciences, Bialystok, Poland

³Institute for Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

The suggested scheme of EP involves electroreduction formation of dimers and trimers and then higher oligomers of C₆₀ followed by their deposition on electrode surfaces in the course of electrode positive polarization.

Polyfullerene film properties were studied by electron diffraction, CVA, electron microscopy and atomic absorption spectroscopy. Electron diffraction patterns of KC₆₀ films are evidence of their polycrystalline nature. Polymer C₆₀ films remain redox-active in the 0...-1.4 V range in aprotic media.

ПЛАЗМОТРОН С ГРАФИТОВЫМ КАТОДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

М. И. Сазонов, Д. Л. Цыганов

Брестский государственный технический университет, Брест,
Беларусь; vai_mrtm@cc.brpi.unibel.by

Разработан и изготовлен плазмотрон с секционированной межэлектродной вставкой, предназначенный для нагрева гелия до температуры 3000 – 4000 К. Исследованы вольт-амперные характеристики и напряженность электрического поля вдоль дуги. Результаты исследования обобщены в критериально-эмпирической форме. Получена эмпирическая формула для расчета напряженности электрического поля дуги. Эти результаты могут быть реализованы для расчетов плазмотронов данного типа. Плазмотрон предполагается использовать для изготовления фуллеренов и фуллереноподобных структур.

Плазмотроны постоянного тока с секционированной межэлектродной вставкой (МЭВ) находят широкое применение в различных высокотемпературных технологических процессах, особенно в тех случаях, где требуются высокоэнтальпийные плазменные потоки при малых расходах рабочего газа (плазменная переработка токсичных и радиоактивных отходов, нанесение специальных покрытий на различные детали механизмов и машин и т.д.). Они могут работать как при атмосферном, так и при пониженном давлении в разрядной камере. Применение плазмотронов перспективно для синтеза новых материалов на базе фуллеренов и нанотрубок. Наиболее распространенным способом получения фуллеренов в значительных количествах является дуговой способ Хаффмана–Кречмера [1, 2]. Однако существующий

способ обладает относительно высокой энергозатратностью и низким выходом фуллеренов.

Для устранения этих недостатков в Брестском государственном техническом университете разработана вакуумно-плазменная установка, которая предназначена для получения фуллеренов, нанотрубок.

Некоторые технические характеристики установки приведены в табл.1.

Таблица 1

Технические характеристики вакуумно-плазменной установки

Параметры, характеристики	Значения
Минимальное давление в камере при общем натекании газа 20 л/мин, Па	10 ³
Рабочий газ	гелий
Расход гелия в основную камеру, л/мин	1,5 – 20
Расход гелия для поддува между секциями, л/мин	0,4 – 10
Расход углеродосодержащих газов в зазор между секциями, л/мин	0,2 – 2
Расход воды на охлаждение (л/мин):	
катода	1,0
каждой секции	0,5
анода	3,0
Расход воды на охлаждение установки, л/мин	14
Режим тока дуги	постоянный
Ток дуги, А	30 – 280
Напряжение дуги, В	90 – 190

Основными узлами установки являются высокоэнтальпийный плазмотрон постоянного тока с МЭВ, источник электропитания плазмотрона, устройство автоматического поджига дуги в плазмотроне, вакуумная камера, система контроля и измерения давления в вакуумной камере, в откачном посту и вакуумной магистрали, система подачи и контроля расхода гелия и углеродосодержащих газов. Последовательно с источником питания допускается подключение силового источника для генерирования

импульсов напряжения и повышения эффективности способа получения фуллеренов.

Как уже отмечалось, наиболее важный узел данной установки -- высокоэнтальпийный плазмотрон постоянного тока с секционированной межэлектродной вставкой.

Рабочий газ – гелий (расход $G_0 = 1,5 - 20$ л/мин), подается через кольцо закрутки с целью стабилизации дуги на оси канала вихревым потоком газа. Для организации газовой завесы стенок канала, начиная с третьей секции от катода, в каждую щель между секциями может подаваться рабочий газ (расход $G_1 = 0,02-0,3$ л/мин).

Литература

1. Алексеев Н. И., Дюжев Г.А. Образование фуллеренов в плазме газового разряда. II. Динамика реакций между заряженными и нейтральными кластерами углерода // ЖТФ. 1999. Т. 69, вып. 12. С. 42–47.
2. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 975–1009.

PLASMA GENERATOR WITH THE GRAPHITE CATHODE FOR GENERATING THE FULLERENE ARCHES

M. I. Sazonov, D. L. Tsyganov

The Brest State Technical University, Brest, Belarus;
vai_mrtm@cc.brpi.unibel.by

It is developed and made the plasma generator with the partitioned inter-electrode insert, intended for heating helium to temperature 3000 – 4000 K. The basic details the plasma generator is the graphite cathode, copper sections – washer's thickness of 4 mm and the cylindrical graphite anode. The given installation was successfully applied to sedimentation diamond-like films by a CVD-method.

The received results may be used for calculations the plasma generator the given type. The plasma generator is supposed to use for reception fullerenes and the fullerene structures.

**БЕТА-СТИМУЛИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
ФУЛЛЕРИТА C₆₀**

**Ю. И. Головин¹, М. А. Иванова¹, Д. В. Лопатин¹,
Р. К. Николаев², А. В. Умрихин¹**

¹Тамбовский государственный университет
им. Г. Р. Державина, Тамбов, Россия; lopatin@tsu.tmb.ru

²Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия

Обнаружено увеличение проводимости монокристаллов C₆₀ на 55 – 120 % под действием малодозового бета-облучения. Показано, что радиационная проводимость имеет термоактивационный характер, определены энергии активации для fcc- и sc-фаз: $E_{fcc} = 0,17$ эВ и $E_{sc} = 0,09$ эВ.

Исследование проводимости твёрдых тел даёт важную информацию об их электронной подсистеме и взаимодействии носителей заряда с атомами вещества. Контролируемое введение радиационных дефектов позволяет в широких пределах изменять электрофизические характеристики полупроводников, такие, как электропроводность, тип проводимости, концентрация, подвижность и время жизни носителей заряда [1]. Разработка и широкое использование радиационных технологий в электронной технике [2] свидетельствуют о высокой эффективности данных методов. В последнее время актуальной задачей является исследование электрических свойств монокристаллов C₆₀ и производных на основе фуллеренов в связи с перспективой их применения в микро- и нанoeлектронике [3-7]. В ряде работ показано, что ионизи-

рующее облучение различной природы [8-13] изменяет физико-химические свойства фуллерита C_{60} .

Цель данной работы – обнаружение и изучение влияния малодозового бета-облучения на электропроводность фуллерита.

Для исследования использовали монокристаллы C_{60} высокой чистоты (99,95 % C_{60}), выращенные в ИФТТ РАН. Характеристикой проводимости служил ток I , протекающий через индиевые контакты, которые крепили на одной из граней образца при помощи серебряной пасты. К контактам прикладывали постоянное напряжение $U = 50 - 70$ В. Сопротивление внешней цепи при всех измерениях было намного меньше сопротивления образца, составляющего $\sim 10^9$ Ом при его характерных линейных размерах 3 – 5 мм. Источником бета-излучения являлся препарат на основе $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ с активностью $A_0 = 14,5$ МБк и средней энергией электронов $\langle E \rangle = 0,536$ МэВ.

Обнаружено влияние бета-облучения на проводимость фуллерита C_{60} при комнатной температуре. Так, при флюенсе $F > 2 \cdot 10^9$ $1/\text{см}^2$ проводимость увеличивается на 55 %. Зависимость относительной прибавки тока $\Delta I/I$ от времени облучения t характеризуется насыщением, возникающим через $t_{s1} \sim 12$ мин после начала облучения (рис. 1). После прекращения облучения ток релаксирует за $t_{r1} \sim 1$ ч до первоначального значения. При повторном облучении той же поверхности образца через 20 ч проводимость возрастает до 120 %, времена насыщения и релаксации составляют $t_{s2} \sim 9$ мин и $t_{r2} \sim 1$ ч соответственно.

Исследование бета-стимулированной проводимости монокристаллов C_{60} в интервале $230 < T < 320$ К показало, что радиационная проводимость фуллерита в fcc-фазе имеет термоактивационный характер (рис. 2). Полученное значение активационной энергии $E_{fcc} = 0,17$ эВ и близко к энергии активации фотопроводимости $E_f = 0,2$ эВ. При температуре ниже фазового перехода fcc – sc ($T < 260 - 255$ К) наблюдается уменьшение энергии активации до $E_{sc} = 0,09$ эВ, что свидетельствует о слабом термоактивационном характере радиационной проводимости в sc-фазе.

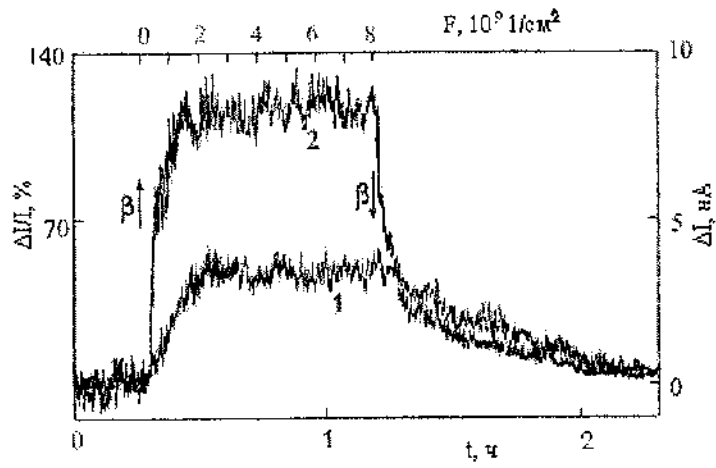


Рис. 1. Зависимость прибавки тока ΔI от времени облучения t (флюенса F): 1 – первичное облучение, 2 – повторное облучение через 20 ч. Стрелками показаны моменты начала и прекращения β -облучения

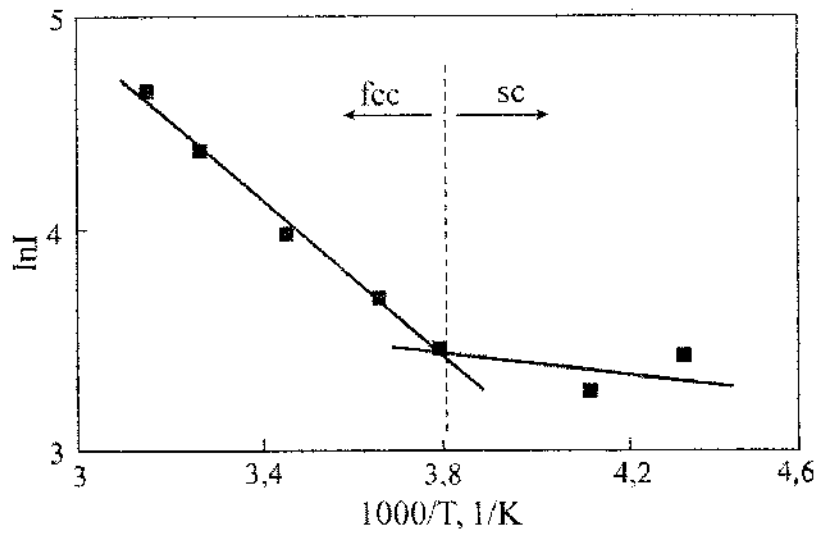


Рис. 2. Зависимость радиационно-стимулированного тока I от обратной температуры

Основной эффект взаимодействия быстрых электронов с веществом определяется ионизацией молекул и последующим образованием отдельных точечных дефектов. К возрастанию проводимости может привести многокаскадная ударная ионизация молекул решётки кристаллов C_{60} релятивистскими электронами внешнего возбуждения. Поскольку образованный при первичном акте ионизации электрон проводимости обладает достаточной энергией для дальнейшей ионизации молекул C_{60} , оценим прибавку тока в этом случае как $\Delta I \sim N_0 e \frac{\langle E \rangle}{E_0} k \sim 0.2 \cdot 10^{-8} \text{ А}$, где $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ – заряд электрона, $N_0 = 5,54 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ – количество электронов, испускаемых источником в единицу времени, $E_0 \sim 20 \text{ эВ}$ – энергия, заведомо большая энергии ионизации молекулы фуллерена; $k = 0,05$ – коэффициент, учитывающий долю частиц, падающих на образец, от полного числа частиц, испускаемых источником. Рассчитанная величина лежит в пределах экспериментальных значений $\Delta I = 10^{-8} \cdot 10^{-9} \text{ А}$. Однако большие времена нарастания и релаксации радиационного тока ставят под сомнение факт увеличения проводимости только за счет многокаскадной ударной ионизации молекул C_{60} . Необходимо учитывать как существующие глубокие центры захвата свободных носителей заряда, так и новые радиационные дефекты, образованные под действием бета-облучения, которые также являются ловушками свободных носителей заряда. При этом в начале бета-экспозиции одновременно происходит генерация центров захвата и их заполнение, а после прекращения экспозиции – термическое опустошение ловушек. Более высокую прибавку тока при повторном облучении можно объяснить оставшимися после первого облучения радиационными дефектами. Определение положения глубоких уровней и природы радиационных дефектов в монокристаллах C_{60} требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-17571) и ФЦП “Фуллерены и атомные кластеры”.

Литература

1. Козлов В. А., Козловский В. В. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. С. 769.
2. Zakharencov L. F., Kozlovski V. V. // Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques. N.Y.: Wiley&Song, 1997.
3. Maruyama H., Tomonoh S., Alford J. M., Karpuk M. E. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. Vol. 12. № 1.
4. Тумарева Т. А., Соминский Г. Г., Ефремов А. А., Поляков А. С. // ЖТФ. 2002. Т. 72, № 2. С. 105.
5. Каманина Н. В., Денисюк И. Ю. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, № 1. С. 78.
6. Ракчеева Л. П., Каманина Н. В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, № 11. С. 28.
7. Laplaze D., Berniery P., Flamantz G., Lebrunz M., Brunellex A., Della-Negra S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 4943.
8. Гордеев Ю. С., Микушкин В. М., Шнитов В. В. // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 371.
9. Микушкин В. М., Шнитов В. В. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 187.
10. Rao A. M., Zhou P., Wang K. A., Hager G. T., Holden J. M., Wang Y., Lee W.-T., Bi X.-X., Eklund P. C., Cornett D. S., Duncan M. A., Amster I. J. // Science. 1993. Vol. 259. P. 955.
11. Foerster C. E., Lepienski C. M., Serbena F. C., Zawislak F. C. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 340. P. 201.
12. Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Николаев Р. К., Пушкин И. А. // Докл. РАН. 2002. Т. 385, № 1. С. 41.
13. Wesolowski P., Lyutovich Y., Banhart F., Carstnjen H.D., Kronmuller H. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 1948.

CONDUCTIVITY OF C₆₀ ACTION β-IRRADIATIONS

J. I. Golovin¹, M. A. Ivanova¹, D. V. Lopatin¹, R. K. Nikolaev²,
A. V. Umrihin¹

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

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

The increase of conductivity of monocrystals C₆₀ on 55 - 120 % under action β-irradiations is revealed. Are determined energy of activation for fcc- and sc- phases as $E_{fcc} = 0,17$ eV and $E_{sc} = 0,09$ eV.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ Fe-Ni
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО
ВЫХОДА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Ю. В. Ильина¹, А. А. Новакова¹, Т. Ю. Киселёва¹,
В. Е. Мурадян², Б. П. Тарасов²**

¹Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия

Методами мессбауэровской спектроскопии, рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, термогравиметрии и электронной микроскопии высокого разрешения проведен фазовый анализ углеродных наноматериалов, полученных на катализаторах Fe-Ni. Определен количественный выход одностенных нанотрубок в продуктах синтеза.

Введение

Как известно, метод электродугового испарения графитовых стержней с использованием в качестве катализатора металлов группы железа является наиболее распространенным и эффективным для получения одностенных нанотрубок. При использовании в качестве катализатора чистого Fe выход одностенных углеродных нанотрубок (ОНТ) в процессе электродугового синтеза очень мал (~0,5 %). Количество ОНТ существенно увеличивается при использовании чистого порошка Ni (до 3 %).

Цель нашей работы – выявление синергетического влияния этих двух элементов на эффективность работы биметаллического

катализатора. Поэтому в данном исследовании нами был использован целый ряд катализаторов: чистое железо, соединения 3Fe:1Ni , 1Fe:1Ni , 1Fe:3Ni и чистый Ni. Согласно диаграмме состояния, эти соединения имеют разную кристаллографическую структуру и являются ферромагнетиками. Кроме того, как видно из наших предыдущих исследований, даже конечный размер сплавленных частиц при совместном диспергировании этих элементов зависит от концентрации компонентов [1]. Применение железа как одного из компонентов биметаллической смеси дало возможность использовать в работе мессбауэровскую спектроскопию, позволяющую не только определить природу полученных в результате синтеза металлических частиц (катализатора и инертных к образованию нанотрубок), но и выявить именно те соединения, которые «сопровождают» процесс зарождения и формирования ОНТ.

В настоящей работе с помощью целого комплекса физических и химических исследований – электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и термogrавиметрии – для каждого используемого катализатора определены процентный выход ОНТ, их распределение по диаметрам, количество инертных инкапсулированных металлических частиц, процентное отношение таких частиц к активным частицам катализатора.

Методика эксперимента

Проведено исследование ОНТ содержащего продукта углеродного материала, полученного электродуговым синтезом с использованием в качестве катализатора биметаллических смесей железа и никеля разного состава. Электродуговой синтез осуществлялся по известному методу Кречмайера – Хуффмана [2, 3] в электродуговой установке (атмосфера очищенного гелия, $P = 650$ торр). Падение напряжения на дуге составляло 25 В при силе тока 90 А и межэлектродном расстоянии 3 мм. Графитовые электроды диаметром 8 мм и длиной 155 мм с углублением диа-

метром 4 мм и длиной 145 мм заполнялись смесью графит – никель – железо. В процессе синтеза катализатором служили биметаллические смеси (соотношение порошков железа и никеля 1 : 0; 3 : 1; 1 : 1; 1 : 3 и 0 : 1 при общем содержании металла в электроде ~ 15 вес.%).

В основном ОНТ образуются при электродуговом синтезе на «воротниковой» саже графитового электрода [4]. Поэтому для изучения выбран именно этот углеродный наноматериал.

Морфология углеродного наноматериала исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопов фирмы «JEOL JEM 200CX» (приставка-детектор InLines для микрофотографий в сканирующем режиме) и микроскопа высокого разрешения «JEOL JEM 2000FX».

Для оценки количественного выхода ОНТ проводился термogrавиметрический анализ по температурным интервалам их горения на воздухе (скорость нагрева 5 °С/мин) с использованием термogrавиметрического прибора Q-1500.

Структурный анализ образцов осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре «Rigaku D/Max» с использованием K_{α} -излучения Cr и графитового монохроматора. Оценка размера наночастиц проводилась по уширению дифракционных максимумов методом Холла. Обработка рентгеновских данных выполнялась с помощью Origin 6.0 и таблиц JSPDS.

Мессбауэровские спектры снимались в геометрии поглощения при $T = 300$ К. В качестве источника γ -излучения служил изотоп $Co^{57}(Rh)$ активностью 50 мКи. Экспериментальные спектры моделировались с использованием программы обработки мессбауэровских спектров «UnivenMS».

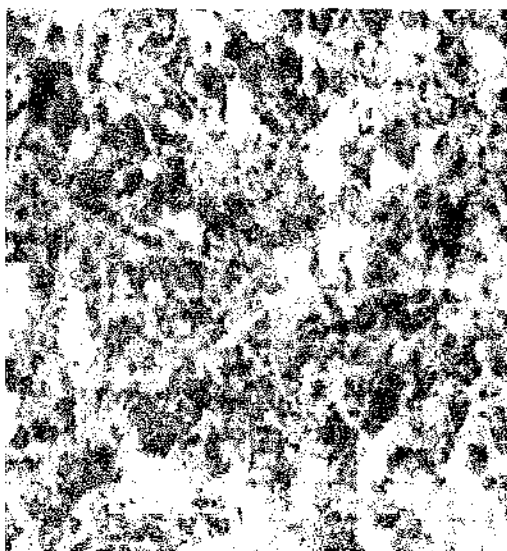
Определение распределения нанотрубок по диаметрам производилось по рамановским спектрам на тройном монохроматоре «Jobin Yvon S-3000» с микроскопической приставкой. Излучение непрерывного Ar^{+} -лазера с длиной волны

$\lambda = 514,5$ нм (2,41 эВ) использовалось для возбуждения рамановских спектров.

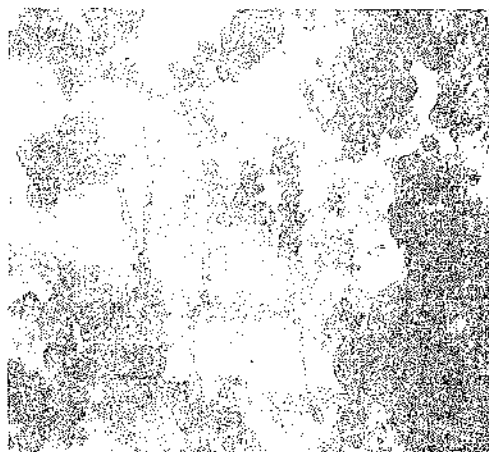
Экспериментальные результаты

На приведенных микроструктурах воротниковой фракции катодного депозита, полученного при использовании катализатора Fe:Ni = 1:1 (рис. 1. а), хорошо видна морфология материала, представляющего собой паутину из тонких нитей (диаметр до 2 нм), пронизывающих металлические частицы (диаметр 2-25 нм). Более подробно микроструктура этих частиц и тонких нитей была исследована с помощью просвечивающего микроскопа высокого разрешения (рис. 1. б). Темное ядро металлических частиц покрыто оболочкой (по всей вероятности, углеродной), имеющей другой контраст. Нити представляют собой одностенные нанотрубки, растущие из частиц малого размера. Кроме того, есть еще более мелкие (~1-2 нм) металлические частицы, которые находятся в основании, а иногда и внутри нанотрубок.

Рентгенодифракционные картины воротниковой фракции получены при различной концентрации Fe-Ni катализатора (рис. 2). На дифракционных кривых присутствуют структурные максимумы, отвечающие графиту и ультрадисперсной интерметаллической фазе с ГЦК-структурой $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$ для всех образцов. Металлические частицы, участвующие в испарении графитового электрода, взаимодействуют между собой и с атомами углерода. Добавление Ni в катализатор существенно влияет на фазовый состав и микроструктуру формирующихся бинарных частиц с примесью углерода Fe-Ni(C). Средний размер кристаллитов этих образцов, оцененный по методу Холла, составил ~15 нм, что хорошо совпадает со средним размером частиц, установленным методом электронной микроскопии.



а)



б)

Рис. 1. Структуры воротниковой фракции катодного депозита (катализатор – смесь Fe:Ni = 1 : 1), полученные на сканирующем микроскопе (а) и просвечивающем микроскопе высокого разрешения (б)

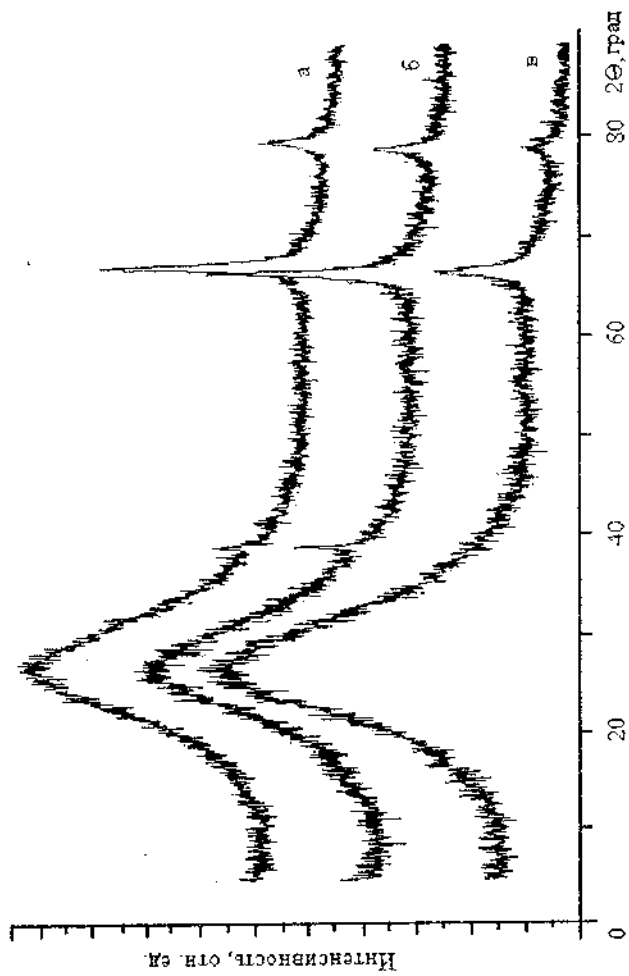


Рис. 2. Рентгенограммы воротниковой сажи при различном содержании металлов в исходных электродах: Ni : Fe = 3 : 1 (a); Ni : Fe = 1 : 1 (б); Ni : Fe = 1 : 3 (в)

Рамановские спектры образцов (рис. 3) имеют вид, характерный для ОНТ. Первой отличительной особенностью таких спектров является расщепленный компонент тангенциальной моды, включающей в себя колебания атомов, параллельные поверхности трубки. Частота моды при комнатной температуре составляет 1592 см^{-1} [5]. Вторая особенность всех спектров – наличие в диапазоне $100\text{-}300 \text{ см}^{-1}$ дыхательных мод, в которых все атомы в нанотрубке колеблются вовнутрь и вовне с одинаковой частотой. Частота дыхательной моды зависит от диаметра нанотрубки следующим образом [6]: $\omega = 234/d + 10$, где d – диаметр нанотрубки, нм; ω – частота рамановского сдвига, см^{-1} . По этой формуле были рассчитаны диаметры нанотрубок, соответствующие частотам дыхательных мод. В образце с концентрацией Fe:Ni = 1 : 1 диаметр ОНТ равен 1,35 нм для $\omega = 184 \text{ см}^{-1}$. Спектр, полученный на другом образце, более размыт и имеет уширенные пики, что свидетельствует о большем распределении по диаметрам ОНТ (от 1,18 до 1,4 нм для ω от 180 до 205 см^{-1}).

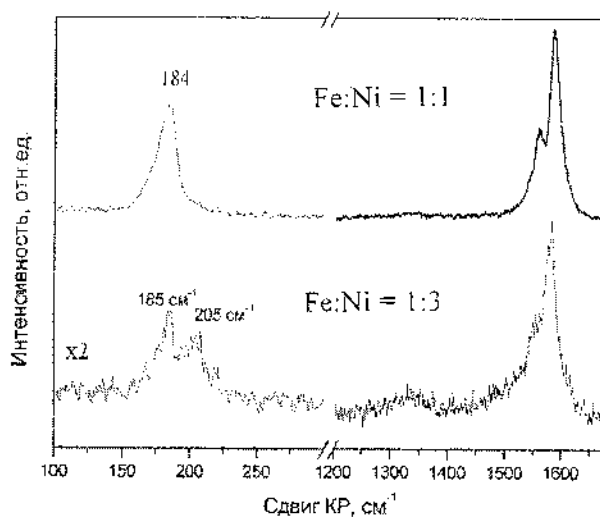


Рис. 3. Рамановские спектры образцов Fe:Ni = 1:1 и 1:3

На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры воротниковых саж катодного депозита при различной концентрации Fe-Ni катализатора. В образцах, полученных на катализаторе с большей концентрацией железа, преобладают большие инкапсулированные частицы со структурами $(\alpha\text{-Fe,Ni})\text{C}$. Кроме того, спектры этих образцов подтверждают наличие карбида железа и железографитового комплекса, которые, по нашему мнению, служат центрами зарождения ОНТ. Существование таких комплексов впервые доказано в работе [7] при исследовании интеркалированных графитов. На мессбауэровском спектре эти комплексы отражаются дублетом с изомерным сдвигом 0,29-0,68 мм/с и квадрупольным расщеплением 0,45-0,81 мм/с в зависимости от метода получения комплекса и природы восстановителя. Интенсивности мессбауэровских спектров зависят от концентрации Fe в катализаторе (рис. 5). На этом же рисунке представлены данные, полученные с помощью метода окислительной термогравиметрии, согласно которым количество ОНТ возрастает при увеличении концентрации Ni в катализаторе до соотношения 1:1.

С ростом концентрации никеля в катализаторе мессбауэровские спектры свидетельствуют об образовании в основном ультрадисперсных частиц (15 нм) со структурой ГЦК-FeNi и железоникельграфитового комплекса. Причем с возрастанием концентрации никеля до определенного момента наблюдается и увеличение интенсивности компонента этого комплекса (рис. 5). При соотношении металлов в каталитической смеси Fe:Ni = 3:1 интенсивность железоникельграфитового комплекса снижается, что согласуется с данными окислительной термогравиметрии. Таким образом, этот компонент мессбауэровского спектра является своего рода индикатором образования ОНТ в продуктах синтеза [8].

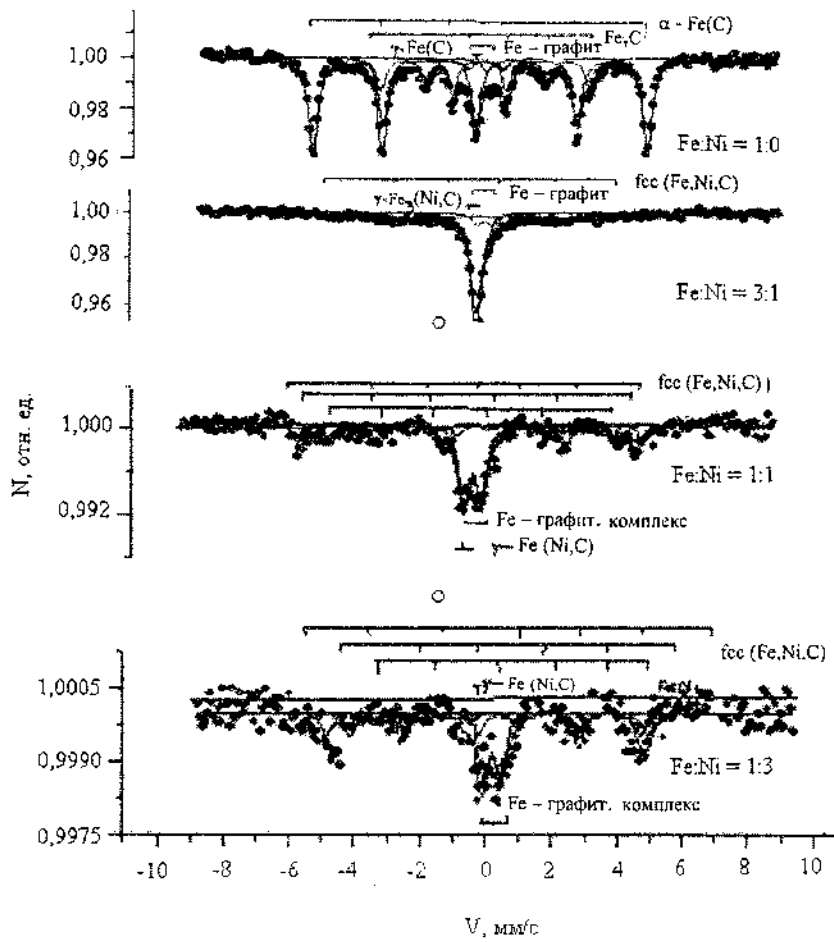


Рис. 4. Мессбауэровские спектры воротниковых фракций катодного депозита, полученные методом электродугового синтеза при использовании Fe-Ni катализатора

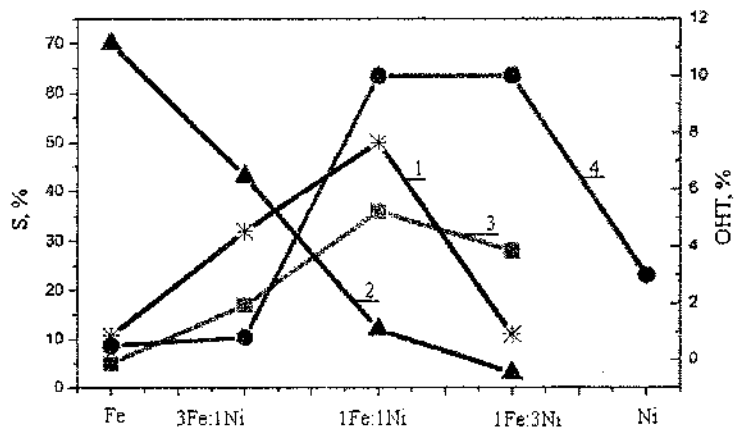


Рис. 5. Зависимости количества содержащихся в воротниковой области больших (2) и малых (1) частиц, железографитового комплекса (3), а также выхода нанотрубок (4) от концентрации Fe и Ni в каталитической смеси

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о том, что высокотемпературное взаимодействие частиц Fe и Ni в дуге приводит к их сплавлению и диспергированию с образованием малых частиц, в отличие от случая чистого железа и чистого никеля. При большой концентрации железа в основном образуются большие нанокapsулы металла, покрытые углеродной оболочкой, и их количество, по данным мессбауэровской спектроскопии, существенно превышает число мелких частиц металла, связанных с графитовым комплексом и являющихся зародышами образования ОНТ (рис. 5).

Выводы

Проведенное исследование показало, что структура ОНТ содержащей фракции продуктов электродугового синтеза определяется составом используемого бинарного катализатора. Лучшим катализатором для получения ОНТ в системе Fe - Ni является соединение с взаимной концентрацией элементов 1:1. Исход-

ная концентрация Fe:Ni каталитической смеси в электроде определяет размер металлических частиц в воротниковой части депозита, обуславливая тем самым механизм и оптимальные условия для синтеза ОНТ, а именно количественное соотношение между образующимися большими инертными металлическими частицами, инкапсулированными в углеродную оболочку, и мелкими металлическими наночастицами, являющимися каталитическими центрами зарождения одностенных нанотрубок.

Литература

1. Новакова А. А., Киселева Т. Ю., Тарасов Б. П., Мурадян В. Е. Мессбауэровское исследование продуктов электродугового испарения железграфитового электрода // Перспективные материалы. 2003. Т. 6. С. 92.
2. Kratshmer W., Lamb L. D., Fostipopoulos K., Huffman D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354.
3. Tarasov B. P., Muradyan V. E., Shulga Ya. M., et al. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni an Y-Ni₂ catalyst // Carbon, 2003. Vol. 41. P. 1357.
4. Новакова А. А., Киселева Т. Ю., Тарасов Б. П., Мурадян В. Е. Мессбауэровское исследование продуктов электродугового испарения железграфитового электрода // Перспективные материалы. 2003. Т. 6. С. 92.
5. Jounet C., Maser W. K., Bernier P., et al. Large scale production of single-walled carbon nanotubes by electric arc technique // Nature. 1997. Vol. 388. P. 756.
6. Бокова С. Н., Конов В. И., Образцова Е. Д. и др. Лазерно-индуцированные эффекты в спектрах комбинационного рассеяния света в одностенных углеродных нанотрубках // Квантовая электроника. 2003. Т. 33, № 5. С. 645.
7. Volpin V., Stukan R. Lamellar compounds of graphite with transition metals. Graphite as a ligand // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 3366.

8. Мурадян В. Б., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М. и др. Электро-
довой синтез углеродных нанотрубок // Сб. тр. VII Междунар.
конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов ме-
таллов». Алушта, Украина, 2001. С. 550.

**RESEARCH OF EFFICIENCY Fe-Ni OF THE
CATALYST FOR RECEPTION OF AN OPTIMUM OUTPUT
ONE-WALL CARBON NANOTUBES**

**J. V. Il'ina¹, A. A. Novakova¹, T. J. Kiselyova¹,
V. E. Muradjan², B. P. Tarasov²**

¹M. V. Lomonosov the state university, Moscow, Russia

²Institute of problems of chemical physics of the Russian Academy
of Science, Moscow region, Russia

The carbon nanomaterials were studied by methods Raman
spectroscopy, x-ray diffraction, and electronic microscopy of the high
purity. The quantitative output one-wall nanotubes in products of
synthesis is determined.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТВЁРДОСТИ СЛОИСТЫХ ПЛЁНОК ТИТАН – ФУЛЛЕРИТ ПРИ ОТЖИГЕ

Л. В. Баран¹, Э. М. Шпилевский², Р. С. Шмегера³, С. Н. Дуб³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;
baran@bsu.by

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

³Институт сверхтвёрдых материалов НАН Украины, Киев,
Украина

Методами рентгенографии и наноиндентирования исследованы фазовый состав и нанотвёрдость плёнок титан – фуллерит, подвергнутых термическому воздействию. Плёнки получены в вакууме методом осаждения из паровой фазы. Установлено увеличение нанотвёрдости плёнок после отжига при $T = 670$ К за счёт образования новых фаз.

Титан-фуллереновые плёнки являются перспективными материалами для использования в качестве защитных и антифрикционных покрытий в биомедицине и электронной технике. Добавление фуллеренов в титановые и никелевые покрытия приводит к увеличению их твёрдости и износостойкости [1-3].

В настоящей работе представлены результаты измерения нанотвёрдости слоистых тонких плёнок титан – фуллерит, подвергнутых термическому воздействию.

Плёнки получены методом термического испарения и конденсации в вакууме титана марки ВТ1-0 и сублимации порошка C_{60} из эффузионной ячейки на подогреваемые ($T = 420$ К) под-

ложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Плёнки отжигались в малоинерционной вакуумной печи при давлении остаточных паров воздуха $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура отжига составила 470 и 670 К. Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре ДРОН-3 в медном K_{α} -излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции управления гониометром. Структура образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе «LEO 1455 VP» при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Испытания на твёрдость проводились трёхгранным индентором Берковича на нанотвердомере «Nano Indenter II» при малых нагрузках (<20 мН). В процессе испытания с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения индентора от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка $\pm 0,04$ нм, нагрузки на индентор ± 75 нН. На рис. 1 представлена типичная диаграмма внедрения индентора Берковича для фуллеритовых плёнок.

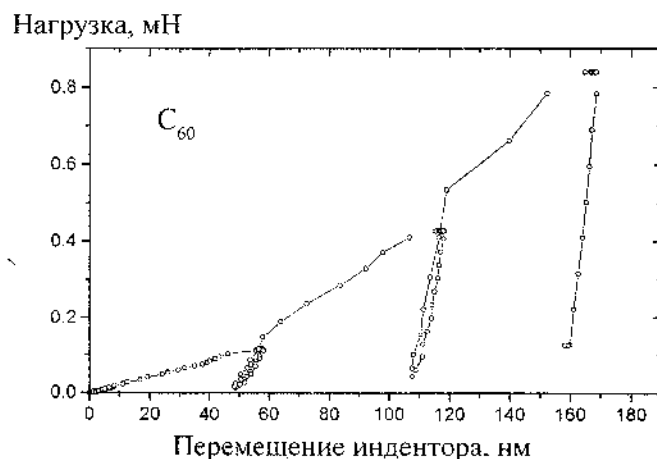


Рис. 1. Диаграмма внедрения индентора Берковича для фуллеритовых плёнок

Установлено, что нанотвёрдость фуллеритовой плёнки, осажденной на неподогреваемую подложку из окисленного кремния, составляет 0,8 ГПа. Нанотвёрдость плёнок C_{60} (150 нм) – Ti (60 нм), осажденных на подогреваемую подложку ($T_n = 420$ К), оказалась в два раза меньше, несмотря на слой титана (рис. 2). Различие значений нанотвёрдости объясняется влиянием структуры. При осаждении на неподогреваемую подложку формируется мелкодисперсная структура фуллеритовой плёнки со средним размером зерна 30 нм. При конденсации на подогреваемую подложку размер зёрен достигает значений 250-270 нм (рис. 3). Слой титана очень тонкий (60 нм), поэтому нанотвёрдость фуллерита значительно не увеличивается.

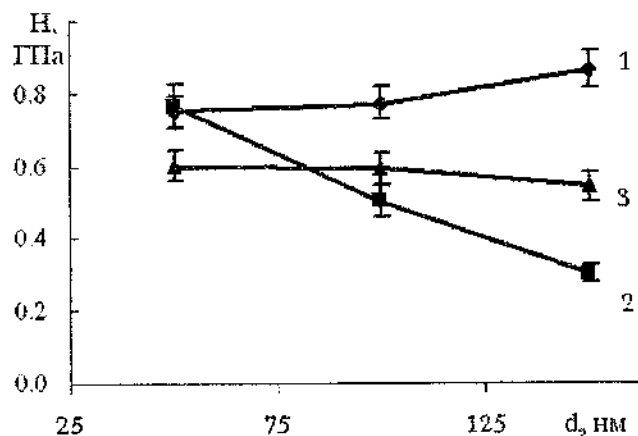


Рис. 2. Зависимость нанотвёрдости плёнок от глубины проникновения индентора: 1 – C_{60} ($d = 300$ нм); 2 – C_{60} ($d = 3$ мкм) – Ti ($d = 60$ нм); 3 – C_{60} ($d = 3$ мкм) – Ti ($d = 60$ нм) после отжига при $T = 470$ К, $t = 10$ ч

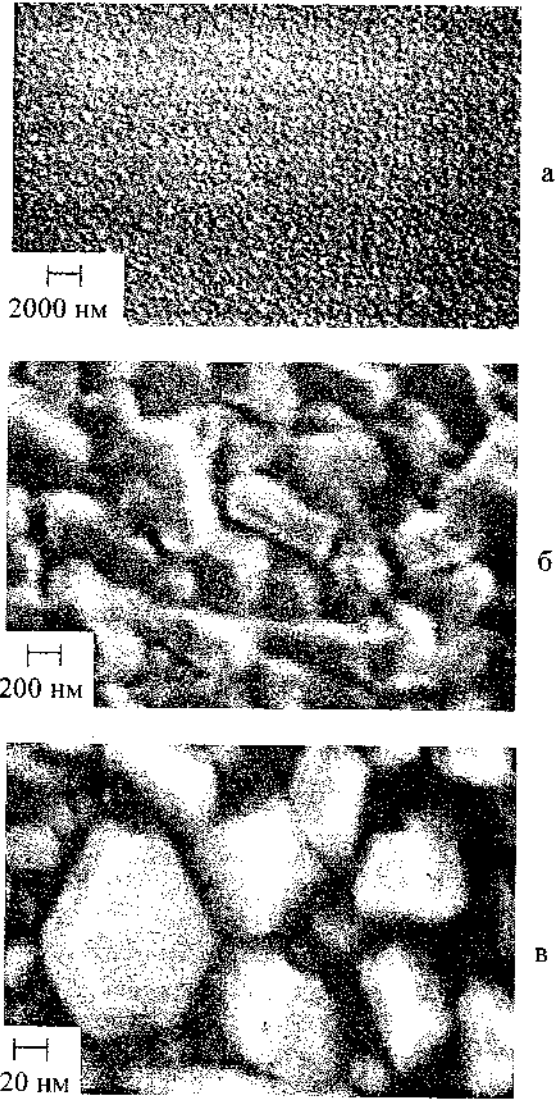


Рис. 3. Структура плёнок: а) C_{60} ($d = 300$ нм);
б) C_{60} ($d = 3$ мкм) – Ti ($d = 60$ нм); в) C_{60} ($d = 3$ мкм) –
 Ti ($d = 60$ нм) после отжига при $T = 470$ К, $t = 10$ ч

Термический отжиг плёнок $C_{60} - Ti$ при $T = 470$ К практически не изменяет нанотвёрдости плёнок, хотя размер зерна увеличивается до 3 мкм.

При исследовании плёнок $C_{60} - Ti$ с более толстым титановым слоем (200 нм) установлено увеличение нанотвёрдости образцов до значений $(2,45 \pm 0,35)$ ГПа (рис. 4).

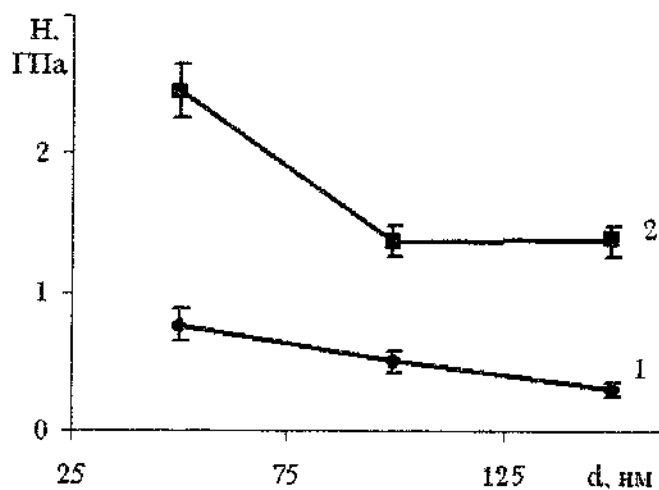


Рис. 4. Зависимость нанотвёрдости плёнок титан – фуллерит от глубины проникновения индентора: 1 – C_{60} ($d = 3$ мкм) – Ti ($d = 60$ нм); 2 – C_{60} ($d = 3$ мкм) – Ti ($d = 200$ нм)

Нанотвёрдость трёхслойных плёнок $Ti - C_{60} - Ti$, осаждённых на подогреваемую окисленную кремниевую пластину, близка к микротвёрдости массивного титана (4 ГПа). После длительного ($t = 10$ ч) термического отжига при $T = 670$ К нанотвёрдость плёнок увеличивается до 10 ГПа (рис. 5).

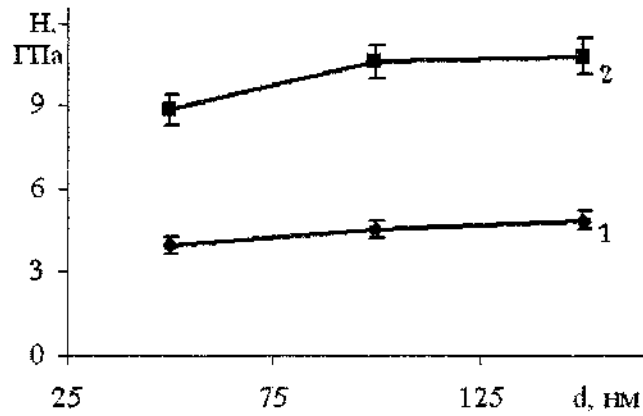


Рис. 5. Зависимость нанотвёрдости плёнок титан – фуллерит – титан от глубины проникновения индентора: 1 – Ti ($d = 100$ нм) – C_{60} ($d = 150$ нм) – Ti ($d = 60$ нм) до отжига; 2 – Ti ($d = 100$ нм) – C_{60} ($d = 150$ нм) – Ti ($d = 60$ нм) после отжига при $T = 670$ К, $t = 10$ ч

Методом рентгеновской дифракции установлены значительные фазовые изменения в трёхслойных плёнках после отжига при $T = 670$ К. На дифрактограмме свежеприготовленной плёнки титан – фуллерит – титан (рис. 6) рентгеновские максимумы в области $2\Theta = 15-25$ град соответствуют фуллериту, а линии с межплоскостным расстоянием 0,2557 и 0,2342 нм – титану. На спектрах рентгеновской дифракции отожжённых образцов появляются интенсивные линии, свидетельствующие об образовании новых фаз $Ti_xO_yC_{60}$. Индексирование линий проведено с помощью квадратичных форм [4] в предположении двухфазности образца: фазы обладают гексагональной решёткой (пространственная группа симметрии $P6/mmm$) с параметрами $a = 0,5568$ нм, $c = 0,9440$ нм для фазы f1 и $a = 0,2865$ нм, $c = 0,4784$ нм для фазы f2.

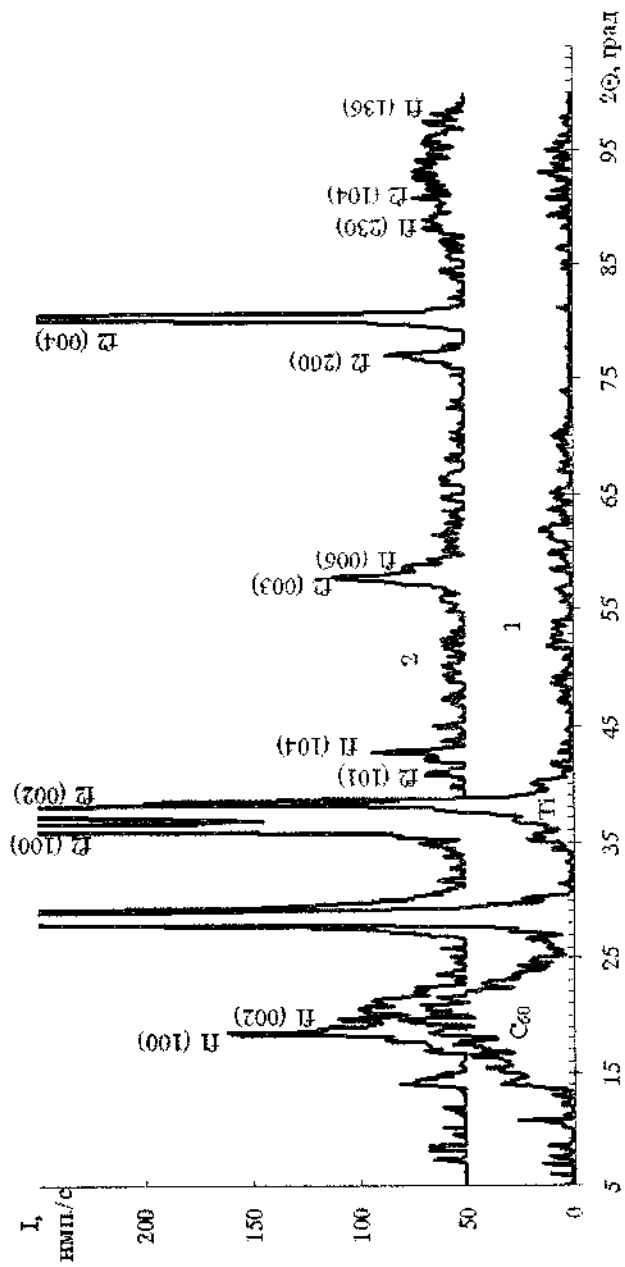


Рис. 6. Дифрактограммы трёхслойных плёнок Ti-C₆₀-Ti: 1 – до отжига; 2 – после отжига при $T = 670$ К, $t = 10$ ч

Таким образом, установлено, что термический отжиг трёх-слойных плёнок $Ti - C_{60} - Ti$ при $T = 670$ К в течение $t = 10$ ч приводит к формированию новых фаз $Ti_xO_yC_{60}$, обладающих повышенной (в 2,5 раза) нанотвёрдостью по сравнению с неотожженными образцами.

Литература

1. Кушнер Л. К., Хмель А. А. Влияние фуллеренов на состав и свойства композиционных покрытий на основе никеля // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. материалов II Междунар. симпоз. Минск: УП «Технопринт», 2002. С. 101–102.
2. Витязь П. А., Шпилевский Э. М. Влияние фуллеренов на формирование структуры поверхности трения оксидокерамических покрытий // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. материалов III Междунар. симпоз. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 6–8.
3. Матвеева Л. А., Литвин П. М., Колядина Е. Ю., Дуб С. Н., Шпилевский Э. М. Внутренние механические напряжения и механические свойства фуллеритовых и металл-фуллереновых плёнок // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. материалов III Междунар. симпоз. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 101–102.
4. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 231 с.

CHANGE OF STRUCTURE AND HARDNESS OF LAYERED TITANIUM-FULLERITE FILMS BY ANNEALING

L. V. Baran¹, E. M. Shpilevsky², R. S. Schmegegera³, S. N. Dub³

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus; baran@bsu.by

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

³Institute of Superhard materials, National Academy of Science, Kiev, Ukraine

By the methods of X-ray diffraction and indentation are investigated phase composition and nanohardness of titanium-fullerite films, subjected to thermal influence. The films are received in vacuum by a method of sedimentation from a steam phase. The increase nanohardness of films after the thermal annealing at $T = 670$ K is established due to formation of new phases.

**РАСЧЁТЫ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ФУЛЛЕРЕНОВ И МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ
В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ ПЛАЗМЕ**

П. В. Новиков, А. С. Фёдоров, Г. Н. Чурилов

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск,
Россия; churilov@iph.krasn.ru

Показана возможность управления синтезом фуллеренов и их производных путем изменения концентрации электронов и температуры в плазме.

Существует множество работ, посвященных образованию фуллеренов при конденсации углеродного пара [1]. В большинстве исследований рассматривается процесс образования фуллеренов из электронейтральных углеродных кластеров, хотя известно, что заряды углеродных кластеров играют при этом существенную роль [2]. Зарядами можно управлять, влияя на электронную концентрацию в плазме, например, с помощью введения легкоионизируемых металлов. Поэтому цель работы – изучение влияния параметров плазмы, изменяющих состояние зарядов углеродных кластеров, на эффективность образования фуллеренов с учетом зарядов углеродных кластеров.

Ранее проведены расчёты скорости образования фуллерена C_{60} [3, 4] и металлофуллеренов $Me@C_{34}$ [5] с учетом зарядов реагирующих частиц в предположении об ионизационном равновесии углеродных кластеров (заряды определялись из уравнений Саха). Полагалось, что каждый кластер может иметь заряд только от +1 до -2, так как второй потенциал ионизации углеродных кластеров

слишком велик, а сродство к третьему электрону отрицательно.

Энергии ионизации и сродства к электрону углеродных кластеров получены путем квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности с помощью пакета VASP [6].

Скорость единичного процесса коагуляции некоторых кластеров Q и C_m определялась как $R_{km} = n_k n_m v_{km} j_{km}$, где n_m, n_k – концентрации кластеров, v_{km} – средняя тепловая скорость их относительного движения, j_{km} – классическое сечение столкновения заряженных частиц.

$$\sigma_{km}(q_k, q_m) = \pi(r_k + r_m)^2 \left(1 - \frac{E_{km}}{\epsilon_{km}}\right) P(T). \quad (1)$$

Здесь r_k, r_m – эффективные усредненные радиусы кластеров; $E_{km} = 4k (1m^2 / V_k^{-1} m)$ – энергия кулоновского взаимодействия кластеров; q_k, q_m – их заряды; $\epsilon_{km} = 3/2 k_B T$ – средняя энергия относительного движения кластеров. В случае разноименных зарядов сечение увеличивается за счет их притяжения, при одноименных зарядах сечение уменьшается (вплоть до нуля) за счет отталкивания кластеров. Вероятность образования связи между кластерами $P(T) = \exp(-\epsilon_{km} / k_B T)$ полагалась одинаковой для всех кластеров с барьером $E_k = 0.5$ эВ [7]. Таким образом, полная скорость реакции $C_k + C_m \rightarrow C_{k+m}$ вычислялась как сумма таких реакций со всеми возможными зарядами реагентов:

$$R_{km} = \sum_{q_m=-2}^{+1} \sum_{q_k=-2}^{+1} n_m^{q_m} n_k^{q_k} v_{km} \sigma_{km}(q_k, q_m) \quad (2)$$

с учетом условия для концентраций заряженных компонентов каждого кластера.

В работе рассчитана скорость образования фуллерена C_{60} для одностадийной и двухстадийной реакций. В первом случае суммировались скорости всех реакций между углерод-

ными кластерами, приводящих непосредственно к образованию фуллерена C_{60} :

$$R_{60}^I = \sum_{k+m=60} R_{km} \quad (3)$$

Во втором случае учитывались поправки к концентрациям кластеров C_k и C_m на предыдущей стадии реакций: $C_i + C_j \rightarrow C_k$ и $C_l + C_n \rightarrow C_m$. На рис. 1 приведена скорость образования C_{60} (одностадийная реакция) в зависимости от электронной концентрации и температуры. Поверхность 1 соответствует скорости образования C_{60} , если все кластеры считать электронейтральными, поверхность 2 соответствует скорости образования C_{60} с учетом зарядов по формулам (1) и (2). Прослеживается кардинальное отличие в скорости образования фуллеренов из нейтральных и заряженных кластеров. Зависимость скорости «сборки» C_{60} в две стадии реакций имеет вид, аналогичный поверхности 2 (рис. 1), но превышает ее примерно в 1.3 раза. Сходство зависимостей для скорости «сборки» в одну и две стадии позволило предположить схожую зависимость общей скорости «сборки» C_{60} .

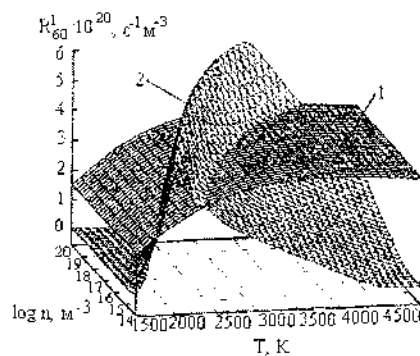
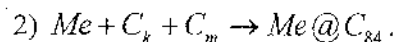
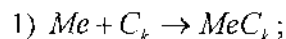


Рис. 1. Скорость образования фуллерена C_{60} (одностадийная реакция): 1 – без учёта зарядов кластеров, 2 – с учётом зарядов кластеров

Проведены расчеты скорости образования металлофуллеренов $Me@C_{84}$ с металлами Sc, Fe и Pt. Образование металлофуллеренов рассматривалось в две стадии реакций:



Скорость образования $Me@C_m$ вычислялась аналогично формуле (3).

В случае Fe, Sc и Pt средняя частота колебаний составила 1,05; 0,93 и $0,47 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, средняя энергия когезии – 3,8, 3,0 и 2,46 эВ соответственно, при этом для всех температур $v_{Fe} < v_{Sc} < v_{Pt}$.

Использование фактора формы a_k обусловлено тем, что внутри сферически изогнутого кластера металл будет находиться дольше, чем на плоском углеродном кластере, поскольку больше вероятность, что, оторвавшись, металл может вторично абсорбироваться на внутренней поверхности кластера.

За счет резкой зависимости частоты десорбции от температуры скорости образования металлофуллеренов намного ниже скорости образования чистого фуллерена при температурах выше 2500 К. На рис. 2 изображена максимальная скорость образования чистого фуллерена и разных металлофуллеренов для каждой температуры. В области низких температур скорость образования металлофуллеренов $Me@C_{84}$ превышает скорость образования полого фуллерена C_{84} за счет фактора формы. Эти расчёты качественно согласуются с нашими экспериментальными результатами. Синтез фуллеренов проведен нами при атмосферном давлении с введением различных металлов [8, 9], при этом получены фуллереновые смеси с различным содержанием металлов: Fe – 0,03 %, Sc – 0,0015 % и Pt – 0,00 %.

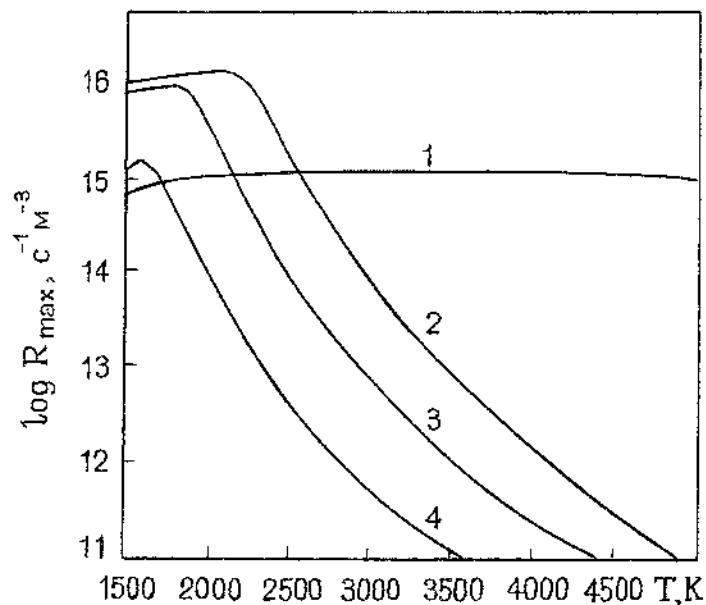


Рис. 2. Максимальные скорости образования: чистого фуллерена C_{60} (1); металлофуллеренов $\text{Fe}@C_{60}$ (2), $\text{Sc}@C_{60}$ (3), $\text{Pt}@C_{60}$ (4)

Расчёты показали, что максимальная скорость образования фуллеренов и металлофуллеренов реализуется при концентрациях электронов, близких к равновесной концентрации электронов $n_e^{\text{эф}}$ (рис. 3), равной сумме концентраций всех заряженных углеродных кластеров и малой добавки металла. Установлено, что заряды кластеров могут существенно влиять на процесс образования фуллеренов и металлофуллеренов.

Величина и знак заряда кластера определяются концентрацией электронов и температурой. В реальных условиях во время формирования углеродных кластеров углеродсодержащая плазма постепенно остывает, удаляясь от центра разряда, при этом снижается электронная концентрация и происходит перераспределение

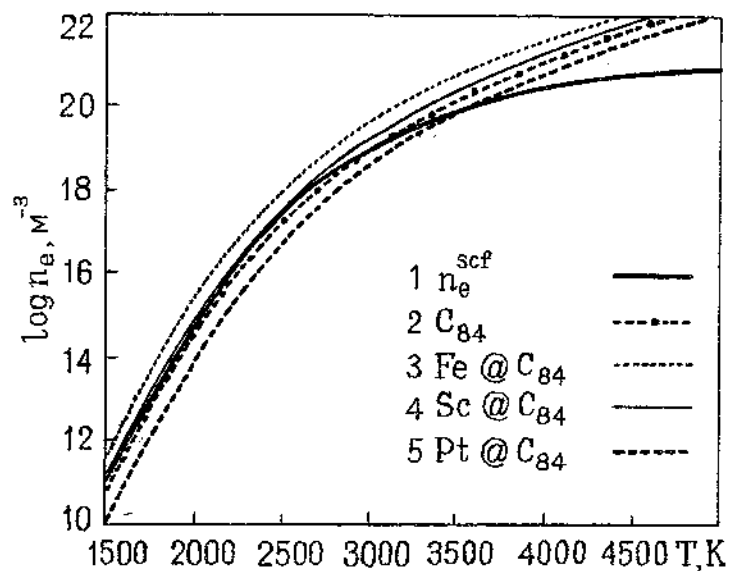


Рис. 3. Равновесная концентрация электронов и максимальные скорости образования чистых фуллеренов (C_{84}) и металлофуллеренов ($Me@C_{84}$). Линия максимума скорости образования C_{84} также соответствует ходу «гребня» максимума скорости образования C_{60} (поверхность 2 на рис. 1)

зарядов углеродных кластеров.

Из соображений, приведённых в работе, следует, что если этот спад в среднем будет идти вблизи «траектории» равновесной концентрации, то выход фуллеренов максимальный. Естественно, реальная зависимость концентрации электронов от температуры будет отличаться от равновесной. В этом случае ею можно управлять, например путем введения в плазму присадок щелочных металлов (доноров электронов), галогенов (акцепторов электронов) или пылевых частиц, которые в зависимости от размера могут как поглощать, так и эмитировать электроны.

Таким образом, результаты данной работы показывают, что управлять синтезом фуллеренов и их производных возможно, изменяя концентрацию электронов и температуру в плазме.

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (проект 01-2399) и РФФИ (проект 03-03-32326), программы Президиума РАН и Российской государственной научно-технической программы.

Литература

1. Лозовик Ю. Е., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. 1997. Т. 167, № 7. С. 751-774.
2. Афанасьев Д. В., Дюжев Г. А., Каратаев В. И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, вып. 5. С. 35-40.
3. Чурилов Г. Н., Федоров А. С., Новиков П. В. Образование фуллерена C_{60} в частично ионизованном углеродном паре // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76, вып. 8. С. 604-608.
4. Churilov G. N., Fedorov A. S., Novikov P. V. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma // Carbon. 2003. Vol. 41, No. 1. P. 173-178.
5. Fedorov A. S., Novikov P. V., Churilov G. N. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene $Me@C_{84}$ formation in a carbon plasma // Chemical Physics. 2003. Vol. 293, No. 2. P. 253-261.
6. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab-initio total energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169.
7. Александров А. Л., Беданов В. М., Мороков Ю. Н., Швейгерт В. А. Взаимодействие кольцевых кластеров углерода // ЖСХ. 1995. Т. 36, № 6. С. 991-997.
8. Чурилов Г. Н. Алиханян А. С., Никитин М. И., Глущенко Г. А., Внукова Н. Г., Булина Н. В., Емелина А. Л. Синтез и исследование борзамещенного фуллерена и фуллерена со скандием // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, № 4. С. 81-85.

9. Churilov G. N., Weisman R. B., Bulina N. V., Vnukova N. G., Puzir' A. P., Solovyov L. A., Bachilo S. M., Tsyboulski D. A., Glushenko G. A. The Influence of Ir and Pt Addition on the Synthesis of Fullerenes at Atmospheric Pressure // Full., Nanotub. and Carb. Nanostruct. 2003. Vol. 11, No. 4. P. 371-382.

CALCULATIONS OF SPEED OF FORMATION FULLERENES AND METALLFULLERENES IN CARBONCONTANING PLASMA

P. V. Novicov, A. S. Fyodorov, G. N. Churilov

Kirenskiy Institute of **Physics** of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, Russia; churilov@iph.krasn.ru

The opportunity of management by synthesis fullerenes and their derivatives is shown by change of concentration electrons and temperature of plasma.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭЛЕКТРОННОГО
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СИСТЕМ**

**С. В. Адашкевич, В. В. Акунец, В. С. Киранов,
В. Ф. Стельмах**

Белорусский государственный университет, Минск,
Беларусь; stelmach@bsu.by

Представлены результаты моделирования взаимодействия резонансных систем исследуемого образца и измерительного резонатора при регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса в режиме автоподстройки частоты генератора СВЧ.

Введение

Как правило, в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) реализуют режимы измерений с автоподстройкой частоты (АПЧ) генератора СВЧ к частоте измерительного резонатора в сочетании с высокочастотной модуляцией и линейной разверткой магнитного поля, обеспечивающие регистрацию первой производной сигнала парамагнитного поглощения [1]. В отличие от ферромагнитного резонанса, в спектроскопии ЭПР типичной ситуацией является исследование образцов с невысокими концентрациями парамагнитных центров (ПМЦ), приводящими к значениям поглощения энергии СВЧ намного меньшим, нежели поглощение энергии самим измерительным резонатором, а типичные значения ширины спектральных линий $\Delta H > 0,1$ мТл.

Однако при диагностике свойств новых материалов (фуллеренов, фуллеренсодержащих и фуллереноподобных материалов) нередки случаи, при которых необходима корректная регистрация интенсивных сигналов поглощения ПМЦ с большими концентрациями ($>10^{20}$ сП/г) при значениях $\Delta H < 0,1$ мТл. Более того, указанные условия могут сочетаться со значительным нерезонансным поглощением энергии генератора СВЧ делокализованными носителями заряда, а также с диэлектрическими потерями, вносимыми образцом в измерительный резонатор.

Сочетание неблагоприятных условий для измеряемого образца с традиционными режимами регистрации создаёт вполне вероятные ситуации, приводящие к искажению и даже потере информации о свойствах объекта исследования, к некорректной регистрации основных параметров ПМЦ (g-фактора, ширины, формы и интенсивности спектральных линий). Это было экспериментально подтверждено в [2, 3].

Корректный учет в спектроскопии ЭПР значимости аппаратного и физического факторов, приводящих к искажению спектральной информации, может позволить избежать ошибок и даже получить дополнительную информацию о физических свойствах исследуемого объекта (например, о свойствах пространственно-временной локализации и делокализации зарядов), развить неразрушающие методы диагностики.

Особенности моделирования

Для установления условий проявления селективных свойств измеряемого образца и измерительного резонатора при регистрации спектров ЭПР в режиме АПЧ проводилось машинное моделирование особенностей режима АПЧ по измерительному резонатору.

В качестве контрольного экспериментального объекта исследования были выбраны фуллереноподобные образцы

каменного угля предельной стадии метаморфизма – антрацита, поскольку он при своей доступности обеспечивает возможность создания различных и контролируемых спектроскопических ситуаций, относящихся к количеству ПМЦ, диапазону значений ширины линии ЭПР, различных сочетаний концентраций локализованных спинов и делокализованных носителей зарядов и т.п. [2, 3].

В основе процесса моделирования лежит модель взаимодействия двух связанных резонаторов: собственно измерительного объемного резонатора СВЧ и «резонатора образца», перестраиваемого магнитным полем. В основу модели также положена эквивалентность по отношению к конечному результату изменения частоты и индукции магнитного поля, что позволяет представить частотную характеристику измерительного резонатора в единицах индукции магнитного поля. При этом проявление зависимости «резонансной частоты» образца от индукции магнитного поля выражается в перемещении линии «резонатора образца» по кривой резонатора (рис. 1). В данной модели положение экстремума результирующей функции контролирует отклонение частоты генератора СВЧ от собственной частоты измерительного резонатора.

При моделировании было учтено, что в условиях конкуренции селективных параметров образца (интенсивность, ширина и форма спектральной линии) с соответствующими параметрами измерительного резонатора (нагруженная добротность, коэффициент связи) в стандартном режиме АПЧ при магнитном сканировании спектра ЭПР проявляется дополнительное воздействие на электронную систему АПЧ резонансного поглощения образца, зависящего одновременно от текущего значения магнитного поля.

Комбинируя линии поглощения и дисперсии, варьируя фазу сигнала, обусловленную значением коэффициента свя-

зи, можно успешно промоделировать сигналы большого количества реальных образцов.

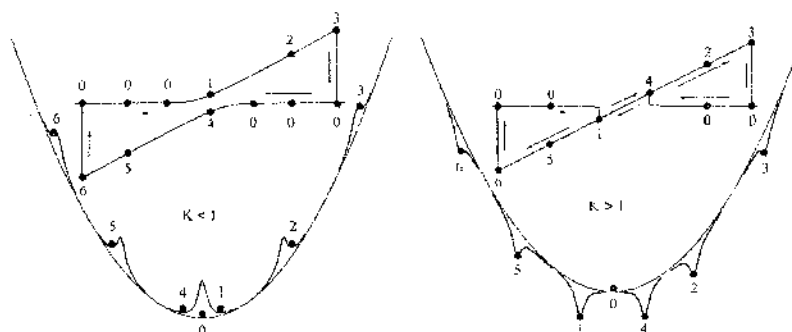


Рис. 1. Модель взаимодействия парамагнитного образца с симметричной линией поглощения и измерительного резонатора спектрометра ЭПР при коэффициентах связи $K < 1$ и $K > 1$ в режиме АПЧ

Основные результаты

На основе вышеизложенного компьютерным моделированием установлены особенности изменения частоты генератора СВЧ под действием системы АПЧ в зависимости от индукции магнитного поля (рис. 1). Существенно, что при прямой и обратной развертке магнитного поля возникает гистерезис результирующей частоты измерительного резонатора [2].

Поскольку спектрометр ЭПР регистрирует первую производную линии ЭПР образца, можно установить искажение формы регистрируемой линии под действием системы АПЧ (рис. 2).

Результаты моделирования для прямой и обратной развертки магнитного поля показали: при относительно малой амплитуде и/или относительно широкой линии образца фиксируется "качание" частоты относительно частоты измерительного резонатора, а при увеличении амплитуды и/или

уменьшении ширины линии образца проявляется гистерезис частоты, что коренным образом меняет форму сигнала (рис. 3) [2].

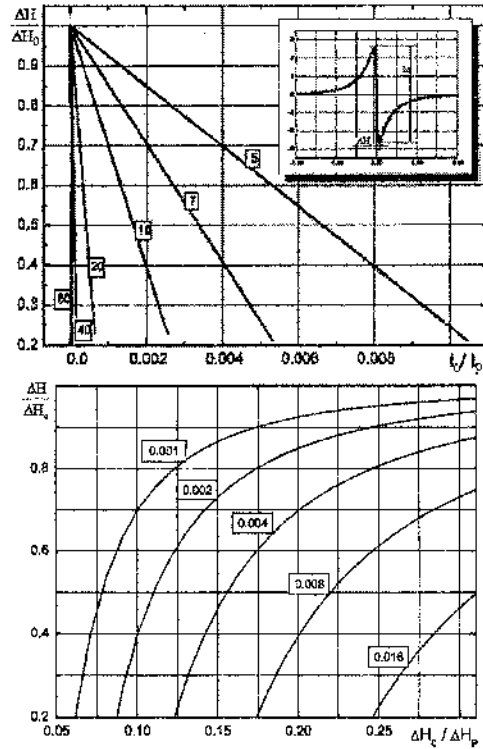


Рис. 2. Изменение нормированной ширины первой производной линии ЭПР ($\Delta H/\Delta H_0$) при изменении нормированных параметров образца и измерительного резонатора (I/I_0) и ($\Delta H_c/\Delta H_p$) для симметричной линии поглощения при $K < 1$ (режим АПЧ). I_0 , I_p – интенсивность сигнала ЭПР образца и поглощения СВЧ в резонаторе соответственно; ΔH_0 , ΔH_p – ширина сигнала поглощения образца и полоса пропускания резонатора (в единицах магнитного поля) соответственно; ΔH – регистрируемая ширина сигнала поглощения образца

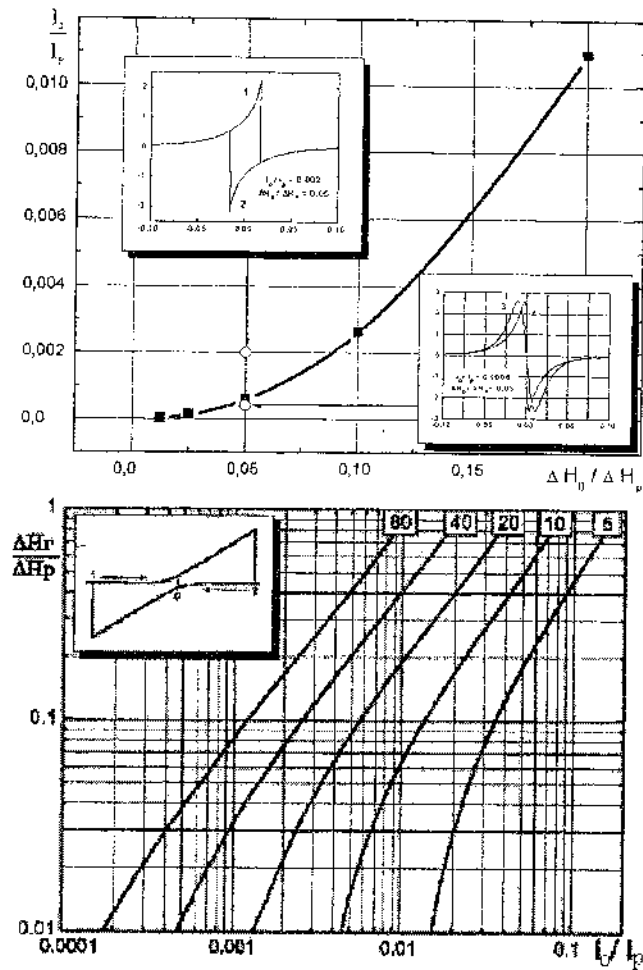


Рис. 3. Номограмма для определения условий проявления гистерезиса и изменения ширины первой производной симметричной линии поглощения и изменение нормированной ширины гистерезиса линии ЭПР ($\Delta H_r/\Delta H_0$) при изменении нормированных параметров образца и измерительного резонатора (I_0/I_p) для симметричной линии поглощения при $K < 1$ (режим АПЧ). ΔH_r – ширина гистерезиса сигнала поглощения

Как установлено, при экстремальных значениях селективных параметров образца и резонатора проявляется "захват" частоты генератора СВЧ «резонатором образца», что приводит к дополнительной частотной развёртке спектра ЭПР. Такое совокупное сканирование спектра ЭПР проявляется в существенном изменении формы регистрируемой спектральной линии (рис. 2 и 3).

Заключение

Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными.

Литература

1. Стельмах В. Ф., Адашкевич С. В., Акунец В. В. Малогабаритные специализированные анализаторы электронного парамагнитного резонанса // Материалы 8-й Международ. крымской конф. «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии». Севастополь, 1998. С. 659–660.
2. Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф., Михнов С. А., Фролков Г. Д., Партыка Я., Венгерек П. Фуллереноподобные структуры в каменных углях // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2000. С. 106–113.
3. Адашкевич С. В., Акунец В. В., Киранов В. С., Стельмах В. Ф., Михнов С. А. Особенности регистрации ЭПР в фуллереноподобных структурах // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Тез. докл. Минск: Технопринт, 2002. С. 138–140.

**FEATURES OF THE ESR LINE FORM
OF THE FULLERENELIKE SYSTEMS**

**S. V. Adashkevich, V. V. Akunets, V. S. Kiranov,
V. F. Stelmakh**

Belarusian State University, Minsk, Belarus

The results of simulation of resonance systems interaction of a researched sample and measuring resonator for want of registration of an electronic paramagnetic resonance (EPR) spectra in a mode of frequency selftuning of the microwave generator are represented.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

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

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

Рассматриваются проблемы синтеза углеродных наноматериалов, описываются современные методы исследования углеродных наноматериалов по оптическим спектрам, приводятся результаты электронной и атомно-силовой микроскопии, обсуждаются эксперименты, выполненные по оптимизации процессов синтеза, разделения и определения свойств создаваемых углеродных наноматериалов.

Введение

Изучение свойств одностенных и многостенных углеродных нанотрубок является в настоящее время одним из наиболее актуальных направлений научных исследований во многом благодаря тому, что эти объекты по своим физико-химическим характеристикам занимают промежуточное положение между большими молекулами и твердым телом. Одностенным и многостенным углеродным нанотрубкам принадлежит особое место в ряду объектов химической физики, так как их практическое использование в электронике, материаловедении и химической технологии перспективно [1-3].

При создании функциональных узлов микроэлектронных, электронных и электрохимических систем с использованием в качестве конструкционного материала упорядоченных структур углеродных нанотрубок на поверхности подложек из различных материалов необходимо осуществлять оперативный контроль формируемых наноструктур.

1. Получение углеродных нанотрубок

Производство углеродных нанотрубок требует соблюдения ряда условий, отклонение от которых уменьшает долю наиболее ценных материалов и приводит к необходимости контролировать сам процесс синтеза и его продукты. Контроль качества и состава углеродных наноматериалов в процессе их производства осуществляется трудоемкими и дорогостоящими методами электронной микроскопии, не позволяющими исследовать макроскопические образцы. Эффективной альтернативой становятся оптические и теплофизические методы контроля технологии и характеристики синтезируемых образцов углеродных наноматериалов.

Углеродные нанотрубки в зависимости от строения проявляют особенности структуры и формируют характерные линии в ИК-спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния (КР). Эти частоты достаточно точно определены в ходе многочисленных исследований (изучена их связь с основными характеристиками нанотрубок, например с диаметром, а также с условиями получения нанотрубок). Методы ИК- и КР-спектроскопии позволяют с большой достоверностью определить как наличие, так и характеристики углеродных нанотрубок в образцах, полученных разными методами синтеза.

Для изучения возможности осуществления и особенностей управляемого синтеза углеродных наноматериалов разработаны высокопроизводительные ACCVD (advanced catalyst chemical vapor deposition) установки, предназначенные

для выращивания одностенных и многостенных углеродных нанотрубок на охлаждаемых подложках диаметром от 8 до 100 мм. В качестве транспортного газа использовался аргон или аргон-водородная смесь (1:100), а источником углерода служили пары этанола или изобутан, диффундирующий через пористый никелевый электрод. Рабочее давление в реакторе изменялось компьютерной системой в соответствии с заданной программой в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-3} Па. С помощью системы автоматики регулировалась подача в рабочий объем реактора паров катализатора и исследуемого промотора. Термическое разложение углеродсодержащего газа в кварцевом цилиндрическом реакторе обеспечивалось высокотемпературным внешним нагревателем и в ряде экспериментов – высоковольтным электрическим разрядом (2-4 кВ). Охлаждение образца осуществлялось продувкой инертного газа через пустотелый держатель образца, выполненный из нержавеющей стали, и за счет радиационного теплообмена со стенками реактора. Конструкция реактора предусматривает возможность поворота образца относительно направления движения потока транспортного газа и перемещение образца относительно центра обогревателя в широких пределах, что обуславливает выбор оптимальной зоны синтеза.

Рост углеродных нанотрубок на поверхности подложки возможен в постоянном либо переменном магнитном поле в зависимости от задач эксперимента и необходимости получения ориентированных либо хаотически ориентированных наноструктур. В качестве источника углерода использовались пары этилового спирта или бутан. Рост нанотрубок длиной до 80 мкм обеспечивался непрерывным введением в рабочую газовую смесь паров ферроцена, испаряемого с помощью вспомогательного нагревателя. Образец фиксировался на охлаждаемом металлическом стержне, что позволяло поддерживать оптимальный температурный режим.

Особенностью экспериментальной установки является введение обратной связи по оптическому излучению, основанной на анализе комбинационного рассеяния излучения поверхностью образца при помощи оптоволоконного спектрометра с ПЗС-матрицей, построенного на базе дифракционного монохроматора. Изменения оптического сигнала используются для регулирования температуры основного либо вспомогательного нагревателя, применяемого для испарения ферроцена.

Оптическая схема установки, предназначенной для регистрации спектров комбинационного рассеяния света, приведена на рис. 1.

На основе анализа спектральных данных можно сделать вывод об образовании на поверхности образца нанотрубок или других аллотропных форм углерода: частиц графита либо фуллеренов. При этом одновременное присутствие в спектрах комбинационного рассеяния линий с частотами ~ 1340 , ~ 1590 и ~ 220 (300) см^{-1} позволяет говорить о наличии в образце углеродных нанотрубок, в то время как отсутствие в спектре полосы ~ 1590 см^{-1} однозначно свидетельствует об отсутствии нанотрубок в пробе. Наличие характерной полосы 1469 см^{-1} (так называемой *pinch*-моды) дает возможность обнаружить в образце присутствие фуллеренов. Оптимизация тепловых режимов реактора с целью селективного образования требуемого класса наноматериалов невозможна без тщательного изучения особенностей выполненного с использованием систем вычислительной ИК-термографии распределения температуры внутри реактора при различных режимах работы (рис. 2).

Допирование углеродных нанотрубок металлами либо ферроценом возможно непосредственно в процессе их роста на подложке с последующей термохимической обработкой. Экспериментально подтвердилась возможность допирования

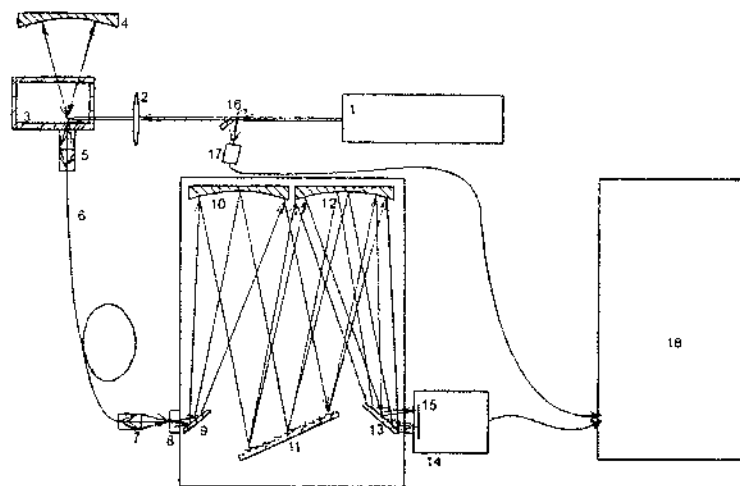


Рис.1. Оптоволоконный дифракционный спектрометр с регистрацией на основе ПЗС-матрицы: 1 – He-Cd лазер ЛПМ-11 (441,6 нм); 2 – фокусирующая линза; 3 – кювета с образцом; 4 – зеркало для повышения чувствительности системы; 5 – система ввода излучения в оптоволокно; 6 – оптоволокно; 7 – система фокусировки излучения на входной щели спектрометра; 8 – входная щель спектрометра; 9, 13 – плоские зеркала; 10 – коллимационное зеркало; 11 – дифракционная решетка; 12 – камерное зеркало; 14 – система регистрации спектров; 15 – ПЗС-матрица; 16 – стеклянная пластинка; 17 – фотодиодный приемник; 18 – компьютер

углеродных нанотрубок Pt и Pt-Ru нанокластерами, обеспечивающими их высокую каталитическую эффективность для последующего применения как катализаторов в перспективных образцах топливных элементов.

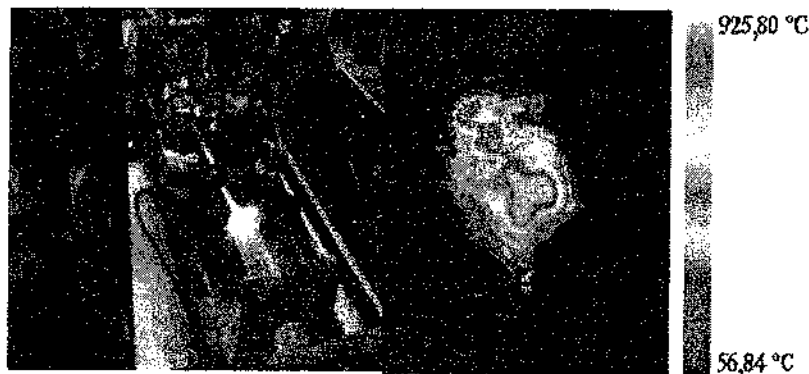


Рис. 2. Вид реактора во время работы и тепловое изображение реактора

Использование в качестве поверхностного слоя биполярных электродов ориентированных углеродных наноструктур, допированных элементами платиновой группы, гарантирует наиболее высокую механическую прочность и химическую стабильность электродов топливных элементов. Большая удельная площадь поверхности таких электродов позволяет получить в низкотемпературных топливных элементах с протоно-обменными мембранами большие плотности тока, более высокие рабочие температуры и селективную газопрооницаемость. В случае применения Pt или Pt-Ru нанокатализаторов как промоторов роста углеродных наноматериалов обеспечиваются высокие ресурсные характеристики электродов.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

При проведении всех экспериментов изучались особенности механизмов роста упорядоченных углеродных наноструктур на охлаждаемых металлических, стеклянных и кремниевых подложках с использованием ИК-

спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой и электронной микроскопии (рис. 3).



Рис. 3. Топология образца (атомно-силовое изображение 14x14 мкм) с покрытием из неупорядоченных углеродных нанотрубок, допированных Pt и Pt-Ru нанокластерами

Проведенные эксперименты подтвердили, что для определения типа углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния могут использоваться три колебательные частоты: $\nu_{\text{RBM}} \sim 200 \text{ см}^{-1}$ и тангенциальные колебательные моды с $\nu \sim 1340$ и $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$. Для экспресс-анализа удобно рассматривать частоту 1340 см^{-1} , которая обладает зависимостью от диаметра трубок, но проявляется не у всех типов нанотрубок и по интенсивности значительно уступает моде с частотой, близкой к 1580 см^{-1} . Эта мода в спектрах металлических и полупроводниковых нанотрубок может быть использована для анализа образцов наноматериалов.

Существующее различие частоты моды у металлических (1540 см^{-1}) и полупроводниковых (1580 см^{-1}) нанотрубок позволяет определить, к какому из двух типов относится исследуемый образец. Если эта мода имеет частоту $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, то уверенно отнести ее к спектрам нанотрубок нельзя, поскольку близкая к ней частота присутствует и в спектрах плоских слоев графита: 1581 см^{-1} – частота колебаний груп-

пы C=C; учитывая, что линии в спектрах комбинационного рассеяния нанотрубок имеют большую полуширину ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$), наличие в образце нанотрубок с различными диаметрами и хиральностью, а следовательно, и частотами приводит к наложению линий и образованию широкой бесструктурной полосы, выделить из которой линии, относящиеся к спектрам нанотрубок, может быть очень сложной задачей. Поэтому для характеристики нанотрубок наиболее подходящей является частота $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, соответствующая синфазным колебаниям атомов углерода по радиусу нанотрубки, – так называемая радиальная мода (radial breathing mode). Она характерна только для нанотрубок и отсутствует у обычной графитовой решетки; наличие ее в спектре указывает на присутствие в образце именно нанотрубок.

Очень важным свойством этой моды является зависимость частоты от диаметра нанотрубок ($\nu = 234/d$), однако при различных длинах волн возбуждающего света в спектрах комбинационного рассеяния такая мода может присутствовать смещенной относительно своего положения в идеальном колебательном спектре, хотя следует отметить, что выражение вида $\nu \sim 1/d$ достаточно хорошо описывает зависимость частоты этой линии от диаметра нанотрубок, в частности зависимость $\nu = 248/d$, а также $\nu = 261.4/d$ для трубок типа (n,n) и $\nu = 256.4/d$ для трубок (n,0) [2,3].

Применение ИК-Фурье спектрометра “Nicolet Nexus” с КР-модулем и приставкой для сканирования образцов, а также приставки «MicroStage View» дало возможность осуществлять визуализацию и сканирование микроразмерных образцов (рис. 4).

Для исследования структуры образцов использован электронный микроскоп ЭМВ-100, дополненный системой цифровой регистрации изображений со временем накопления сигнала от 1 до 30 с, и растровый электронный микроскоп LEO 1455VP, что позволило получить изображения

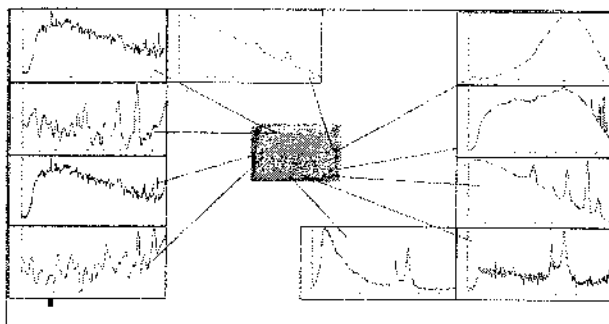


Рис. 4. КР-спектры различных областей образца, покрытого одностенными углеродными нанотрубками, отличающиеся различным уровнем флюоресценции

углеродных нанотрубок при использовании разных катализаторов и внешних электромагнитных полей (рис. 5, 6).

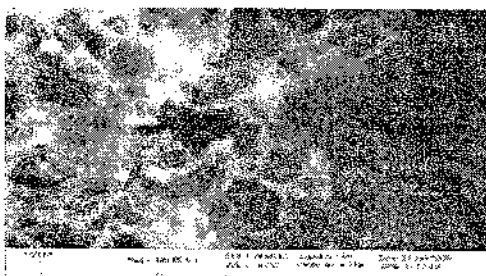


Рис. 5. Типичное изображение углеродных нанотрубок, допированных катализатором

С целью изучения особенностей строения и структуры углеродных наноматериалов (в том числе допированных одностенных и многостенных нанотрубок и фуллеренов) подготовлены и исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра "D8 ADVANCE" образцы особо чистого фуллерена C_{60} и углеродные нанотрубки (SWNT, диаметр 1-1,2 нм), полученные методом ACCVD.

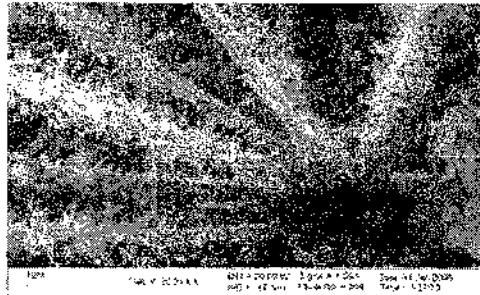


Рис. 6. Углеродные наноструктуры, полученные на кремнии методом ACCVD

Результаты анализа образцов углеродных одностенных допированных нанотрубок свидетельствуют об эффективности предложенного метода направленного управляемого синтеза углеродных одностенных нанотрубок на металлических и кремниевых подложках (скорость роста до 1 мкм/мин, давление до 10^{-2} бар, расход углеводородов до 1 г/с).

Заключение

На основании анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что из рассмотренных методов исследования нанотрубок наиболее перспективным и информативным является метод спектроскопии комбинационного рассеяния, позволяющий достоверно определять, содержит ли исследуемый образец нанотрубки или другие аллотропные формы углерода: графит либо фуллерены. ИК-спектроскопия может применяться для характеристики нанотрубок, поскольку этот метод является достаточно чувствительным. Однако он уступает спектроскопии комбинационного рассеяния, так как для получения спектров пропускания нанотрубок образец должен быть нанесен на прозрачную в ИК-области спектра подложку. КР-спектроскопия дает возможность уверенно устанавливать наличие в пробе на-

нотрубок, их тип - металлические ($\nu \sim 1540 \text{ см}^{-1}$) или полупроводниковые ($\nu \sim 1590 \text{ см}^{-1}$) - и по частоте радиальной моды точно определять диаметр трубок, если он не превышает 2.5 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии».

Литература

1. Saito S., Yoshikawa T., Bandow S., Tomita M., Hayashi T. Interlayer spacing in carbon nanotubes // *Phys. Rev.* 1993. В 48. P. 1907.
2. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены - новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // *Успехи химии.* 1993. Т. 62 (5). С. 455.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // *УФН.* 1997. Т. 167(9). С. 945.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOMATERIALS

**S. A. Filatov, G. S. Kuchinskij, M. N. Dolgikh,
E. V. Baturev**

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus,
Minsk, Belarus, fil@hmti.ac.by

The problems of synthesis carbon nanomaterials (SWNT and MWNT) are considered, the modern methods of carbon SWNT and MWNT by Raman and infrared spectrums are described, results of an electronic and atomic-forced microscopy are discussed with the purpose of perfecting processes of synthesis, separation and definition of created carbon SWNT and MWNT.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ ФАЗОВОГО КОНТРАСТА ДЛЯ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Янь Цуан¹, С. А. Чижик²

¹ Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого
НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

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

Показаны возможности использования процедуры получения изображений фазового контраста в атомно-силовой микроскопии для выявления изменений в процессе трения поверхностей углеродных покрытий с различной структурой (алмазоподобные, многослойные и гетерогенные). Выявлено, что трансформация поверхностей связана с пластическими деформациями материала в зоне контакта и явлением графитизации алмазоподобных структур. Произведены оценки толщины графитообразных островковых пленок, обнаружена их «луковичная» структура на пятнах контакта.

Введение

В настоящее время широко применяются комбинированные узлы трения с различным сочетанием контактирующих материалов (стекла, металла и керамики), работающие в условиях сухого трения. Повышение ресурса их работы сводится к нанесению износостойких тонких покрытий с низким коэффициентом трения. Примером наиболее эффективного подхода к решению этой проблемы служит создание покрытий на базе углерода – алмазоподобных (АПП), композиционных гетерогенных и многослойных углеродных [1]. Остаётся открытым вопрос о механизмах износа в зоне контакта

сопряженных тел при трении. Одним из современных методов, позволяющих комплексно изучать поверхность на наноуровне, в том числе ее изменения при трении, является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2] с использованием режима изображений фазового контраста [3,4].

В работе к характеристике поверхностей трения углеродных покрытий применена процедура построения изображения фазового контраста (*Phase Imaging*), реализуемая в динамическом режиме АСМ.

Метод исследования

Метод исследования заключается в одновременной регистрации изображений топографии поверхности и изменения фазы колебаний консоли зонда атомно-силового микроскопа при сканировании (рис. 1). Известно, что сдвиг фазы зависит от локальных упругих свойств материала [5]. В нашем случае фазовое изображение является относительной картой модуля упругости: светлый цвет на фазовых изображениях – твердый материал (ТМ), темный – мягкий (ММ).

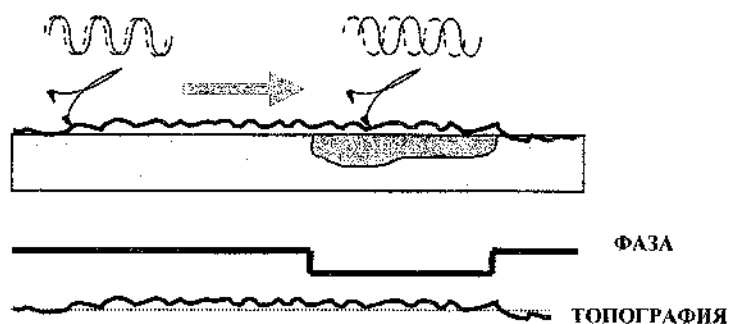


Рис. 1. Схема формирования изображений фазового контраста

АСМ-анализу предшествовали трибологические испытания по схеме «сфера – плоскость» на микротрибометре ММТ [6] при возвратно-поступательном движении в условиях сухого трения. Закругленный индентор (радиус 2,4 мм)

выполнен из закаленной стали ШХ-15 (твердость 61 HRC). Нагрузка при испытаниях составляла 3 Н, средняя скорость движения столика с образцом – $3 \cdot 10^{-3}$ м/с, длина дорожки трения – 15 мм.

В качестве изучаемых образцов использовались АПП, композиционные многослойные и гетерогенные металл-углеродные покрытия ($Ti+C$ и $Mo+C$).

Исследуемая поверхность позиционировалась на столике АСМ НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с помощью видеокамеры и системы шаговых двигателей (рис. 2, а). АСМ-измерения проводились на исходной поверхности в различных зонах дорожки трения (рис. 2, б).

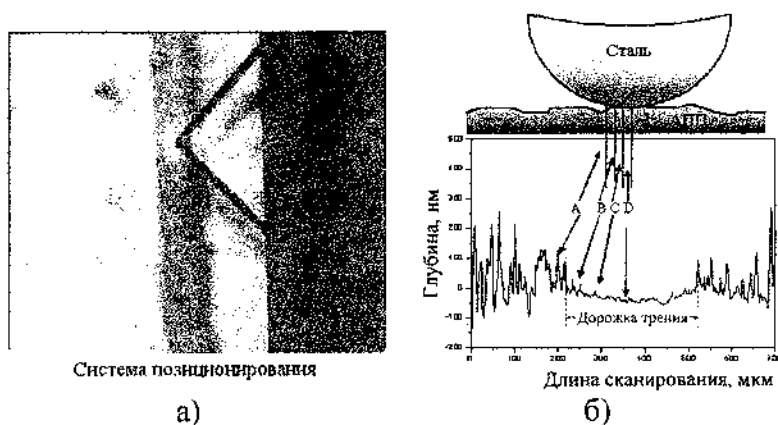


Рис. 2. Выбор участков АСМ-исследования: система позиционирования АСМ НТ-206 (а); зоны анализа и соответствующая профилограмма (б)

Переход между зонами сканирования отчетливо регистрировался на изображении топографии Z и особенно на изображении фазы Φ (рис 3). Изменения фазового контраста со светлого на темный свидетельствуют о значительном уменьшении модуля упругости при переходе от зоны B к C (рис. 2). Кроме того, можно обнаружить «выглаживание» поверхности в зоне с более высоким давлением (C), с чем связано пластическое деформирование выступов.

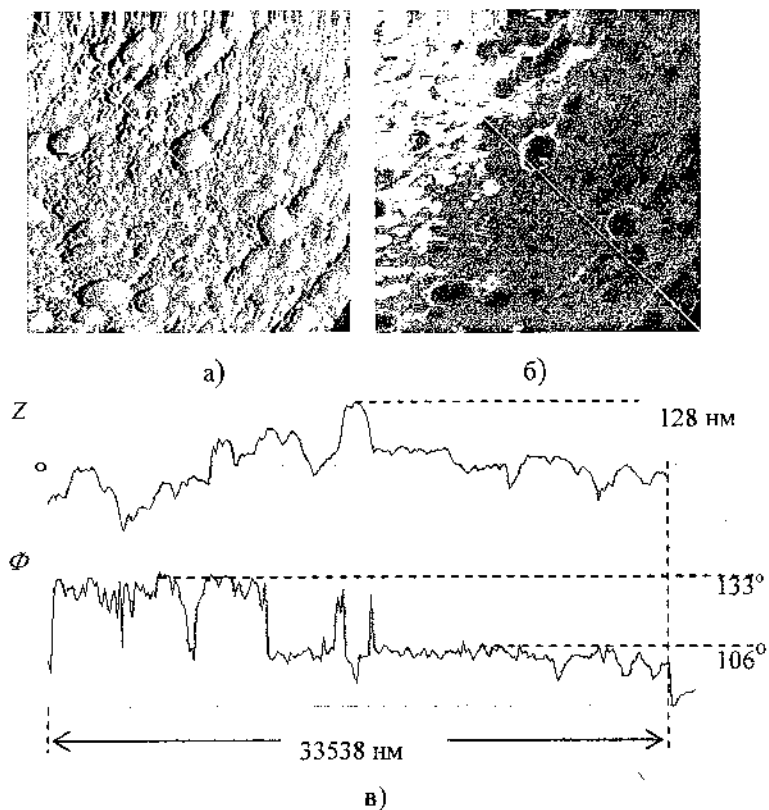


Рис. 3. АСМ-данные, полученные для участка дорожки трения АПП между зонами *B* и *C* (рис. 2): топография (а); фаза (б); соответствующие профильные сечения (в)

Обсуждение результатов

Изменение упругих свойств АПП в зоне трения интерпретировано с помощью метода комбинационного рассеяния как результат графитизации алмазоподобных структур на пятнах контакта, в которых при трении реализуются высокие фактические давления и температуры [3]. Анализируя перепады (ступеньки) на топографии в точках смены контраста фазы (со светлого на темный), можно оценить толщину

образованного слоя графита t на нитках трения (рис. 4). Для трибослоев графита в различных точках зоны С (рис. 2) она изменяется в диапазоне от 2 до 17 нм. На участке дорожки трения с темным фазовым контрастом (рис. 4, б, в) отмечен чешуйчатый характер зерен.

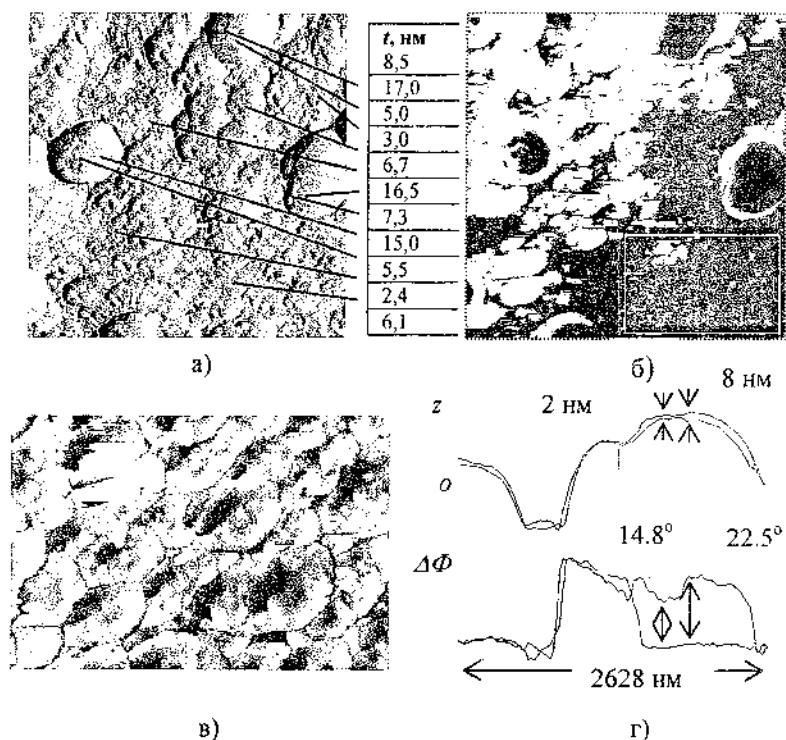


Рис. 4. АСМ- изображения и значения локальных толщин слоев графитизации: топография (а); фаза (б); фаза в пределах выделенного участка (в); профили по выделенной линии (г)

АСМ-анализ поверхности АПП в центральной зоне дорожки трения свидетельствует о наличии элементов трибослоев (рис. 5) с отчетливо выраженными платообразными выступами и большей толщиной (более 30 нм). Обнаружены концентрические структуры графитовых образований,

напоминающие «луковичные» структуры терморасширенного графита.

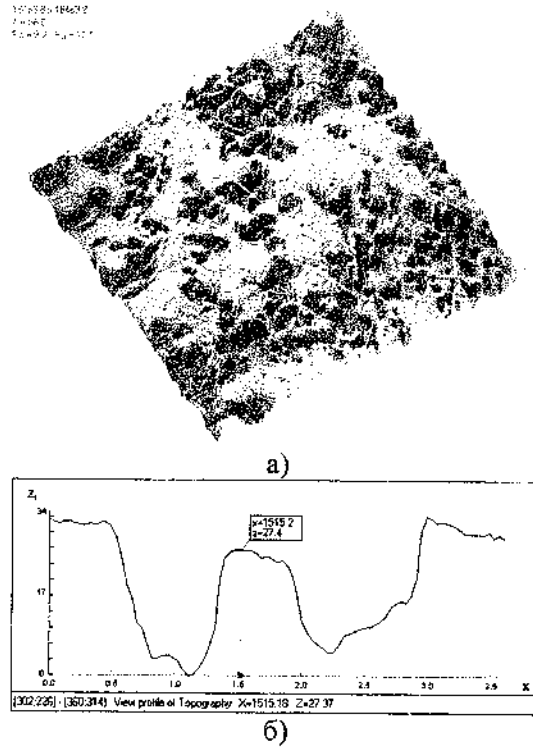


Рис. 5. Топография поверхности трения АПП в зоне D (рис. 2): а) пространственное изображение рельефа; б) профильное сечение по линии, отмеченной на изображении рельефа (а)

Сравнительные результаты АСМ-анализа металло-углеродных покрытий представлены на рис. 6 и 7. Исследования показали, что при трении углеродных покрытий на поверхности формируются тонкие слои графита, толщина которых варьируется в диапазоне 2 – 30 нм. С увеличением нагрузки и количества циклов трения толщина слоя графита возрастает, при этом возникают «луковичные» структуры, подобно наблюдаемым для АПП (рис. 5).

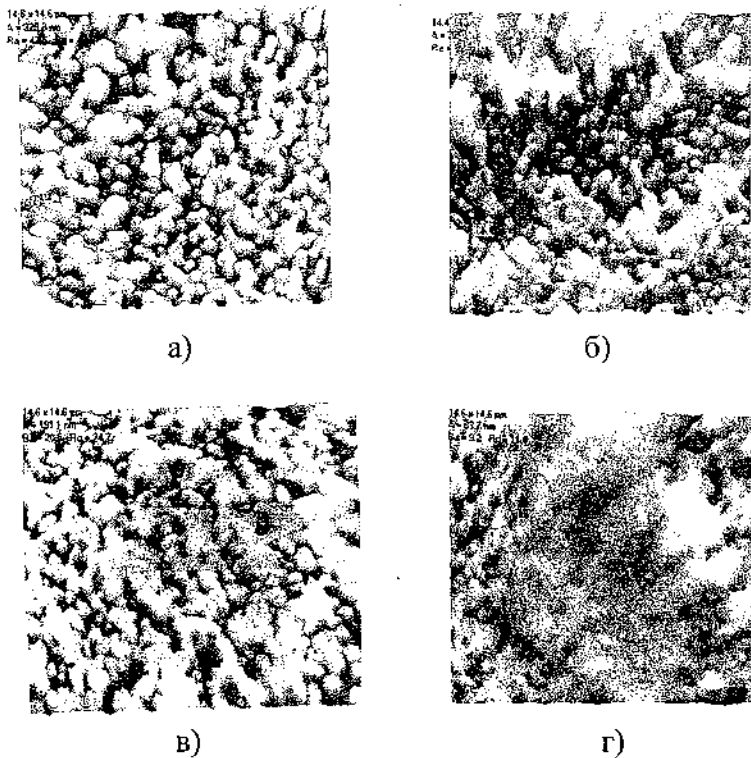


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности композиционных многослойных (10 слоев) (а, в) и гетерогенных (б, г) $Ti+C$ покрытий до трения (а, б) и после трения (в, г). Участок сканирования $14,6 \times 14,6$ мкм

Данные изменения характерны для композиционных материалов $Ti+C$ и в меньшей мере проявляются для многослойных покрытий $Ti+C$ (рис. 6). Это можно объяснить ухудшением теплоотвода на обособленных выступах трения и, следовательно, более интенсивной перестройкой структуры углерода в композиционных покрытиях $Ti+C$. При этом поверхность значительно «выглаживается».

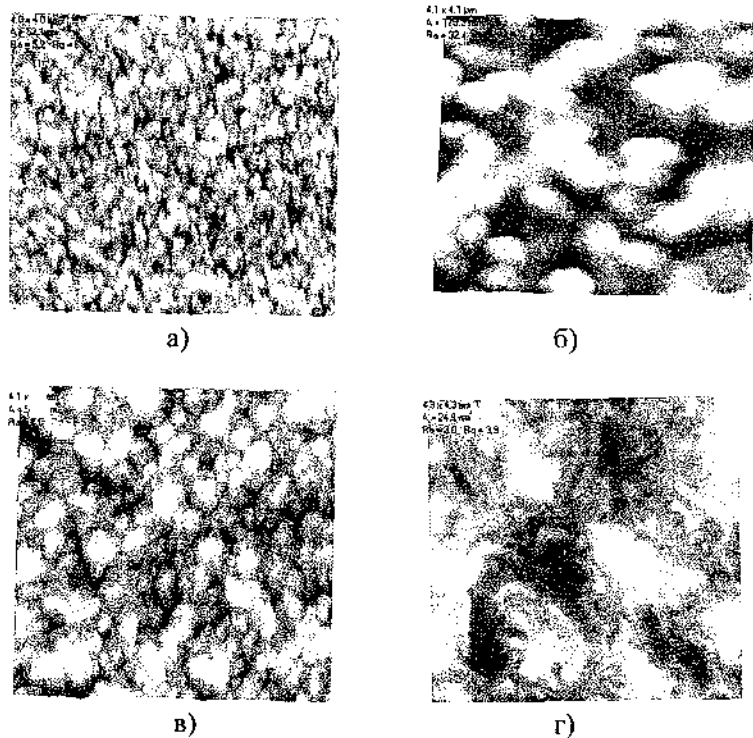


Рис. 7. АСМ-изображения поверхностей композиционных гетерогенных $Mo+C$ (а, в) и $Ti+C$ (б, г) покрытий до трения (а, б) и после трения (в, г). Участок сканирования 4×4 мкм

Для композиционных гетерогенных покрытий $Mo+C$ процесс локальной графитизации не наблюдался. Высота шероховатости существенно не изменялась. Имеет место некоторое увеличение исходных зеренных (кластерных) фрагментов покрытия (рис. 7). Такую особенность в формировании трибослоя можно объяснить меньшими сдвиговыми усилиями в зоне контакта, обусловленными высокими антифрикционными свойствами молибдена и снижением фрикционной нагрузки на углеродные кластеры, а

следовательно, более слабым термическим воздействием на материал контактирующих выступов.

Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о высокой эффективности применения атомно-силовой микроскопии с совместным построением изображений топографии и фазового контраста.

Показано, что трансформация поверхностей АПП, композиционных многослойных и гетерогенных металлоуглеродных покрытий при трении связана с пластической деформацией материала в зоне контакта и графитизацией алмазоподобных структур. Толщина графитообразных островковых пленок достигает более 30 нм. Выявлена «луковичная» структура трибослоев на более нагруженных пятнах контакта. Структура и способ формирования композиционных углеродсодержащих покрытий (слоистых и гетерогенных) предопределяют термомеханические режимы в зоне фрикционного контакта и позволяют управлять процессами графитизации твердых углеродных структур при трении.

Литература

1. Voevodin A. A., Walck S. D., Zabinski J. S. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond like carbon layers for wear protection at high contact loads // *Wear*. 1997. Vol. 203-204. P. 516-527.
2. Чижик С.А. Комплексная характеристика материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // *Тепло- и массоперенос-2003: Сб. науч. тр. Минск, 2003. С. 226-232.*
3. Ahn H.-S., Chizhik S.A., Dubravin A. M., Kazachenko V. P., Popov A. N. Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings // *Wear*. 2001. No. 249. P. 617-625.
4. Chizhik S.A., Ahn H.-S., Zhuang Yan, Korotkevich S.V. Analysis of changes in DLC coating during friction by AFM //

- Contributions of Surface Engineering to Modern Manufacturing and Remanufacturing. Chengdu, 2002. P. 233-238.
5. Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy // Surf. Sci. Lett. 1997. Vol. 375. P. L385-L392.
 6. Кончиц В.В., Коклеев В.И., Кирпиченко Ю.Е., Маркова Л., Короткевич С.В. Измеритель контактного сопротивления // Заводская лаборатория. 1997. № 8. С. 38- 41.

PHASE CONTRAST IMAGES APPLICATIONS FOR THE FRICTION SURFACES OF CARBON BASED COATINGS ANALYSIS

Yan Zhuang¹, C. A. Chizhik²

- ¹ Metal-Polymer Research Institute of NAS of Belarus, Gomel, Belarus
- ² A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Opportunities of using procedure of imagery of phase contrast by atomic-force microscopy for revealing changes of the surfaces of carbon coatings during friction with various structures (DLC, multilayered and metal-containing composite) are presented. It is shown, that transformation of surfaces is related to plastic deformations and the phenomenon graphitization of diamond like structures. Estimations of thickness graphitic insular of coating are carried out, their "onion-shaped" structure on points of contact is shown.

Именной указатель

Адашкевич С. В.	292	Достанко А. П.	130
Акунец В. В.	292	Дуб С. Н.	76, 275
Ахремкова Г. С.	218		
		Евтух А. А.	22
Байдакова М. В.	100	Ефимов О. Н.	239
Баран Л. В.	22, 120, 275		
Баскаков С. А.	229	Жданок С. А.	3, 32
Батырев Е. В.	300	Жорник В. И.	15
Белый Н. М.	41		
Блохин А. В.	55	Злобина Л. И.	170
Бубель О. Н.	86		
Бубнов В. П.	108	Иванова М. А.	257
Бурков В. И.	170	Ивичева С. Н.	170
Бурлакова А. Г.	229	Ильина Ю. В.	263
Буяков И. Ф.	32	Исаев С. Д.	63
Васильев Л. Л.	200	Кабо А. Г.	55
Винклер К.	239	Кареев И. Е.	108
Витязь П. А.	3, 15	Касумов А. Ю.	150
Волков В. Т.	150	Касумов Ю. А.	150
Володин А. А.	150, 229	Киранов В. С.	292
Вырко С. А.	86	Киселёва Т. Ю.	263
		Кисляков Е. Ф.	86
Головин Ю. И.	257	Комаров А. И.	15
Голубев Е. А.	100	Комарова В. И.	15
Гордеев С. К.	47	Корнилов М. Ю.	63
Горелик В. С.	170	Коробов И. И.	229
Губанов В. А.	41	Корчагина С. Б.	47
		Крауклис А. В.	32
Дмитренко О. П.	41	Криничная Е. П.	239
Долгих М. Н.	300	Куис Д. В.	191, 196

Кулаков А. Г.	200	Подгорный В. И.	156, 163
Кулиш Н. П.	41	Поклонский Н. А.	86
Кучинский Г. С.	300	Помогаев В. А.	92
Кутнер В.	239	Прилуцкий Ю. И.	41
Кушнер Л. К.	130		
Лебедев Б. В.	55	Ральченко В. Г.	76
Литвин О. С.	139	Ревина А. А.	170
Литовченко В. Г.	22	Реутов Д. В.	63
Лопатин Д. В.	257	Рожкова Н. Н.	100
Луцева Н. К.	200	Саващенко А. В.	191, 196
Любчук Т. В.	63	Сазонов М. И.	254
		Самойлович М. И.	170
Маркин А. В.	55	Сафонова А. М.	200
Мартыненко В. М.	229	Свербиль П. П.	170
Мартыненко В. М.	108	Свидинович Н. А.	191, 196
Матвеева Л. А.	22, 41, 139	Семененко Н. А.	22
Мельник Н. Н.	170	Сиклицкий В. И.	100
Михайленко А. В.	63	Смирнова Н. Н.	55
Мишкинис Д. А.	200	Солищев А. П.	32
Моравский А. П.	239	Стельмах В. Ф.	292
Морозова Т. А.	191, 196	Стефанович Г. Б.	163
Милани П.	76	Стрелец В. В.	239
Мурадян В. Е.	229, 263		
		Тарасов Б. П.	150, 229, 263
Николаев Р. К.	257	Умрихин А. В.	257
Новакова А. А.	263	Урбанович В. С.	196
Повиков П. В.	284		
		Фёдоров А. С.	284
Окатова Г. П.	120, 191, 196	Филатов С. А.	300
Островская Л. Ю.	76, 139	Фокин В. Н.	229
		Фокина Э. Э.	229
Перевертайло В. М.	139	Фурсиков П. В.	150
Плахотник В. В.	63		

Хмыль А. А.	130
Ходос И. И.	150
Цуан Янь	311
Цыганов Д. Л.	254
Чернухо А. П.	32
Чижик С. А.	311
Чуевский А. В.	196
Чурилов Г. Н.	284
Шашков А. Е.	32
Шилагарди Г.	218
Шмегера Р. С.	275
Шпилевский М. Э.	139
Шпилевский Э. М.	3, 15, 22, 120, 130, 139, 170, 218, 275
Шульга Ю. М.	108, 229
Юрасов Н. И.	170
Ягубский Э. Б.	108

Содержание

Витязь П. А., Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Вещества и материалы на основе углеродных наночастиц.....	3
Витязь П. А., Шпилевский Э. М., Комарова В. И., Комаров А. И., Жорник В. И. Структура и трибологические свойства модифицированной фуллеренами оксидокерамики.....	15
Шпилевский Э. М., Литовченко В. Г., Баран Л. В., Евтух А. А., Матвеева Л. А., Семенов Н. А. Электронная полевая эмиссия упорядоченных наноструктур C_{60}	22
Жданок С. А., Буяков И. Ф., Чернухо А. П., Крауклис А. В., Солнцев А. П., Шашков А. Е. Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях.....	32
Дмитренко О. П., Белый Н. М., Губанов В. А., Кулиш Н. П., Матвеева Л. А., Прилуцкий Ю. И. Комбинационное рассеяние света отожжёнными плёнками C_{60}	41
Гордеев С. К., Корчагина С. Б. Химическое модифицирование углеродных наноматериалов.....	47
Кабо А. Г., Блохин А. В., Маркин А. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В. Энтальпии и температуры деполимеризации $(C_{60})_N$	55
Kornilov M. Yu., Plakhotnyk V. V., Mikhailenko O. V., Ljubchuk T. V., Reutov D. V., Isaev S. D. A new approach to encoding nanotubes and 6-nanorings.....	63
Ostrovskaya L., Dub S., Milani P., Ralchenko V. Wettability, surface energy and mechanical properties of nanostructured cluster-assembled carbon films.....	76
Поклонский Н. А., Кисляков Е. Ф., Бубель О. Н., Вырко С. А. Возможное начало "пути фуллерена".....	86

Помогаев В. А. Спектрально-люминесцентные свойства фуллерена C_{60} и вероятности образования гидрофуллеренов	92
Рожкова Н. Н., Голубев Е. А., Сиклицкий В. И., Байдакова М. В. Структурная организация фуллереноподобного шунгитового углерода.....	100
Шульга Ю. М., Мартыненко М. В., Бубнов В. П., Кареев И. Е., Ягубский Э. Б. Масс-спектрометрическое исследование состава газов, выделяющихся из эндометаллофуллереновых экстрактов при нагревании.....	108
Шпилевский Э. М., Барап Л. В., Окатова Г. П. Внутренние механические напряжения в плёнках титан-фуллерен.....	120
Кушнер Л. К., Хмыль А. А., Достанко А. П., Шпилевский Э. М. Влияние периодических токов на формирование композиционных электрохимических покрытий никель-фуллерены.....	130
Ostrovskaya L. Yu., Perevertailo V. M., Matveeva L. A., Litvin O. S., Shpilevsky E. M., Shpilevsky M. E. Surface energy of metal-fullerene films.....	139
Тарасов Б. П., Володин А. А., Фурсиков П. В., Ходос И. И., Касумов Ю. А., Волков В. Т., Касумов А. Ю. Выращивание углеродных наноструктур на частицах Co , нанесённых на SiO_2/Si_3N_4	150
Подгорный В. И. Об одном способе существенного увеличения выхода фуллеренов в дуговом разряде	156
Подгорный В. И., Стефанович Г. Б. О некоторых результатах исследования шунгитов в дуговом разряде.....	163
Бурков В. И., Горелик В. С., Злобина Л. И., Шпилевский Э. М., Ивичева С. Н., Мельник Н. Н., Ревина А. А., Самойлович М. И., Свербиль П. П., Юрасов Н. И. Неупругое рассеяние света в наноструктурах.....	170
Свидунович Н. А., Куис Д. В., Савашенко А. В., Морозова Т. А., Окатова Г. П. Фуллеренсодержащие фазы в чугунах.....	191

Свидунович Н. А., Куис Д. В., Саващенко А. В., Морозова Т. А., Окатова Г. П., Урбанович В. С., Чуевский А. В. Наноструктурированные лигатуры на основе Ni – C....	196
Vasiliev L. L., Kulakov A. G., Mishkinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. Activated Carbon for Gas Adsorption.....	200
Шпилевский Э. М., Шилагарди Г., Ахремкова Г. С. Механические и трибологические свойства полиэтилена высокого давления, модифицированного фуллеренами.....	218
Фокин В. Н., Шульга Ю. М., Фокина Э. Э., Коробов И. И., Володин А. А., Бурлакова А. Г., Мурадян В. Е., Мартыненко В. М., Баскаков С. А., Тарасов Б. П. О взаимодействии фуллерена с аммиаком.....	229
Криничная Е. П., Ефимов О. Н., Моравский А. П., Стрелец В. В., Винклер К., Кутнер В. Электрохимический синтез и свойства полифуллереновых покрытий.....	239
Сазонов М. И., Цыганов Д. Л. Плазмотрон с графитовым катодом для получения фуллеренов.....	254
Головин Ю. И., Иванова М. А., Лопатин Д. В., Николаев Р. К., Умрихин А. В. Бега-стимулированная проводимость фуллерита C ₆₀	257
Ильина Ю. В., Новакова А. А., Киселёва Т. Ю., Мурадян В. Е., Тарасов Б. П. Исследование эффективности Fe-Ni катализатора для получения оптимального выхода одностенных углеродных нанотрубок.....	263
Баран Л. В., Шпилевский Э. М., Шмегера Р. С., Дуб С. Н. Изменение структуры и твердости слоистых пленок титан – фуллерит при отжиге.....	275
Новиков П. В., Фёдоров А. С., Чурилов Г. Н. Расчёты скорости образования фуллеренов и металлофуллеренов в углеродсодержащей плазме.....	284
Адашкевич С. В., Акунец В. В., Киранов В. С., Стельмах В. Ф. Особенности формы линии электронного парамагнитного резонанса фуллереноподобных систем.....	292

Филатов С. А., Кучинский Г. С., Долгих М. Н., Батырев Е. В. Синтез и характеристика углеродных наноматериалов.....	300
Цуан Янь, Чижик С. А. Использование изображений фазового контраста для анализа поверхностей трения на основе углеродных покрытий.....	311
Именной указатель	321

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ
И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ**

Сборник научных трудов

Редактор Т. Г. Михалева
Корректор В. И. Царькова

Подписано в печать 08.08.2005.

Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.

Усл. печ. л. 19,0. Уч.-изд.л. 16,7.

Тираж 300 экз. Заказ 67.

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
220072, Минск, П. Бровки, 15.

ЛИ № 02330/0133066 от 30 апреля 2004 г.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, П. Бровки, 15.