

**НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Минск 2015



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

**НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Под редакцией О.Г. Пенязькова и Э.М. Шпилевского

Минск 2015

---

УДК 531.4:621.3

Представлены наиболее значимые результаты исследований белорусских и монгольских ученых по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, ультрадисперсные порошки). 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.

*Рецензенты:*

член-корреспондент НАН Беларуси,  
доктор технических наук, профессор *В.В. Бородуля*

доктор физико-математических наук,  
профессор *Н.А. Поклонский*

ISBN 978-985-6456-97-1

© Институт тепло- и массообмена  
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Пенязьков О.Г., Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Тувшинтур П. Материалы, содержащие фуллерены: достижения и надежды	6
Шпилевский Э.М., Пенязьков О.Г., Шилагарди Г., Даваасамбуу Ж., Цоохуу Х. Полимеры, модифицированные фуллеренами	14
Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Шилагарди Г., Тувшинтур П., Хандмаа Ц. Некоторые применения фуллеренсодержащих материалов	30
Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Филатова О.С., Шилагарди Г., Цоохуу Х., Тувшинтур П. Покрытия для эндопротезов, содержащие углеродные наночастицы	35
Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Бариев Е.В., Солдатов А.Г., Шилагарди Г., Нямдулам Р. Получение химических соединений фуллеренов с металлоценами	43
Горох Г.Г., Захлабаева А.И., Таратын И.А., Хатько В.В. Высокочувствительные маломощные сенсоры на основе наноструктурированных материалов	52
Ярмолич М.В., Каланда Н.А., Горох Г.Г., Лобановский Л.С., Желудкевич А.Л. Магнитное состояние в наноразмерных зернах $Sr_2FeMoO_{6.5}$	63
Плиговка А.Н., Лозовенко А.А., Горох Г.Г., Шилагарди Г. Влияние вакуумного отжига на фазовый состав наноструктурированного анодного оксида ниобия	72
Урбанович В.С., Klimczyk P., Jaworska L., Matovic B., Boskovic S., Нисс В.С., Судник Л.В. Влияние температуры спекания под высоким давлением на свойства микро- и нанокристаллических материалов на основе SiC	81

Шилагарди Г., Фролков Г.Д., Адашкевич С.В., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф. Магнитоспектроскопические свойства каменных углей низкой степени метаморфизма	88
Шилагарди Г., Фролков Г.Д., Адашкевич С.В., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф. Корреляция магниторезонансных и технологических свойств каменных углей	102
Плиговка А.Н., Лозовенко А.А., Горох Г.Г., Шпилевский Э.М. Столбиково-матричные наноструктуры из анодных оксидов алюминия и тантала: получение и свойства	120
Шпилевский Э.М. Синергетика сотрудничества	141
Публикации по результатам совместных проектов Монголия – Беларусь	149

## Предисловие

В предлагаемом сборнике приведены результаты работ белорусских и монгольских ученых, выполненных в последние годы. Значительная часть статей является результатом исследований по совместным проектам. Представленные статьи отражают следующие направления исследований: физико-химические принципы и методы получения материалов с нанометровыми размерами структурных элементов; современные методы изучения таких материалов; свойства полученных материалов и структур. Работы, включенные в настоящий сборник, содержат оригинальные результаты, вносящие вклад в исследование наноструктурированных материалов.

В сборник включена статья, в которой анализируется многолетнее сотрудничество белорусских и монгольских ученых, отмечены заслуги в развитии совместных исследований профессора Монгольского национального университета Шилагарди Голиминсээ, который на протяжении четверти века является бессменным руководителем белорусско-монгольских проектов со стороны Монголии.

Сборник приурочен к 80-летию профессора Шилагарди Голиминсээ и 25-летию межвузовского сотрудничества между Монгольским национальным и Белорусским государственным университетами.

О.Г. Пенязьков,  
Э.М. Шпилевский

**МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФУЛЛЕРЕНЫ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И НАДЕЖДЫ**

Пенязьков О.Г.<sup>1</sup>, Шпилевский Э.М.<sup>1</sup>,  
Шилагарди Г.<sup>2</sup>, Тувшинтур П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

*Проанализированы результаты исследований свойств металл-фуллереновых материалов. Установлено, что фуллерены структурируют металлическую матрицу, придавая материалу новые свойства. Показано, что фуллерены могут служить датчиками слабых электронных и электромагнитных потоков, деформаций, силовых полей, дополняя другие используемые материалы, расширяя диапазон возможных подходов и решений.*

Фуллерены являются уникальными углеродными наночастицами. С их открытием в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования материалов и структур, управления их свойствами. За короткое время появилось очень много публикаций как по методам синтеза фуллеренов, так и по использованию их в разработке новых материалов [1].

В данной работе проанализированы результаты исследований по получению фуллеренов (главным образом  $C_{60}$ ), рассмотрены способы формирования металл-фуллереновых материалов, а также особенности их структуры и свойств. Значительная часть приведённых результатов получена с участием авторов за последние годы. В наших исследованиях фуллерены получали на разработанном с участием автора технологическом комплексе, базирующемся на использовании в качестве сырья спектрально чистого графита и принципе электродугового разряда [2].



Показано, что фуллерены структурируют металлическую матрицу, придавая материалу новые свойства. Для некоторых долевых соотношений металла и фуллеренов (системы Cu-C<sub>60</sub>, Sn-C<sub>60</sub>, Ti-C<sub>60</sub>) обнаружены упорядоченные устойчивые фазы Me<sub>x</sub>C<sub>60</sub> [3–5].

Установлено, что допирование металлов фуллеренами приводит к значительному повышению прочности материала, снижению коэффициента трения, изменению электрических, оптических и других свойств материала [1].

Анализ зависимостей износа стали 65 Г от пути трения (рис. 1) показал, что наибольшее его значение регистрируется при трении по оксидокерамике, не содержащей фуллерены. В этом случае максимальный износ достигает  $1,5 \cdot 10^{-4}$  мг/м, а средняя интенсивность изнашивания на установившейся стадии составляет  $I = 9,1 \cdot 10^{-5}$  мг/м [6].

При включении в оксидокерамику фуллеренов наблюдается значительное снижение износа стали (примерно в 8 раз при концентрации C<sub>60</sub> 0,20 мг/см<sup>2</sup> и в 3 раза – при 0,40 мг/см<sup>2</sup>). При этом среднее значение интенсивности изнашивания на установившейся стадии в первом случае составляет  $I = 2,0 \cdot 10^{-5}$  мг/м, во втором –  $3,7 \cdot 10^{-5}$  мг/м. Металл-фуллереновые пленки при некоторых долевых соотношениях атомов металла и молекул C<sub>60</sub> структурно представляют собой систему электропроводящих частиц металла, разделенных небольшими промежутками из полупроводниковых наночастиц.

Электрически такие структуры эквивалентны серии подключенных конденсаторов и, следовательно, их полное сопротивление уменьшается при увеличении частоты переменного тока.

Увеличение доли фуллеритовых наночастиц в металл-фуллереновой структуре для переменного тока влечёт за собой изменение значения, как емкостной, так и резистивной составляющих электросопротивления. Это изменение приводит к сдвигу минимума сопротивления в область более низких частот. Таким образом, металл-фуллереновые структуры на переменном токе проявляют свойства R-C-L-цепочек и могут использоваться как материал электротехнического назначения.

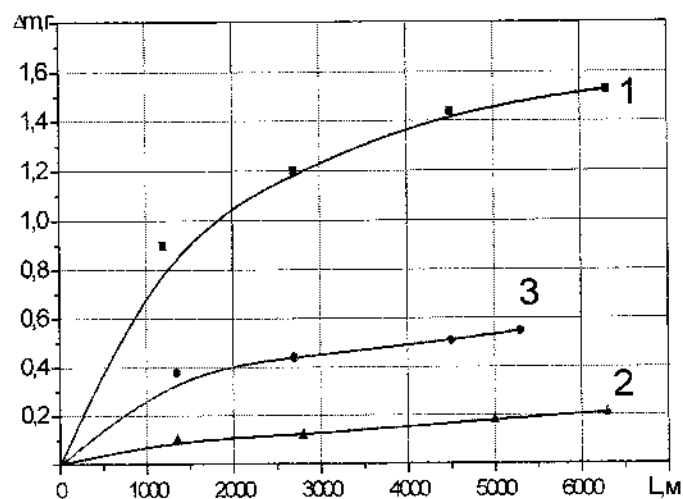


Рис. 1. Зависимость износа стали от пути трения при различной концентрации  $C_{60}$  в керамике: 1 – без наполнения  $C_{60}$ ; 2 –  $0,20 \text{ мг/см}^2$ ; 3 –  $0,40 \text{ мг/см}^2$

На рис. 2 представлены зависимости изменения электрического сопротивления пленок Ti- $C_{60}$  от частоты при различных концентрациях компонентов.

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

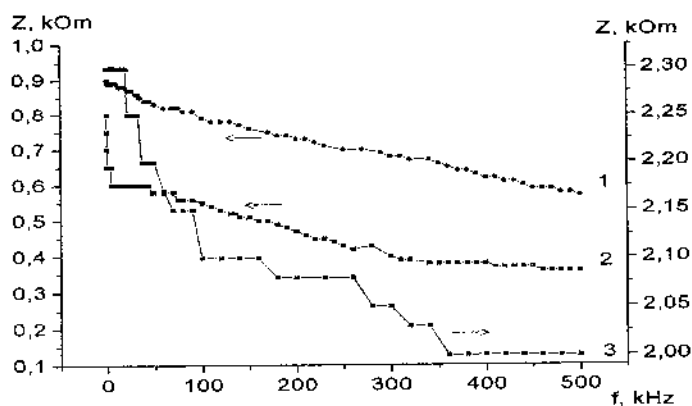


Рис. 2. Зависимость изменения электрического сопротивления плёнок от частоты при различных концентрациях  $Ti/C_{60}$ : 1 –  $n_{Ti}/n_C=680$ ; 2 –  $n_{Ti}/n_C=270$ ; 3 –  $n_{Ti}/n_C=140$

При исследовании спектров пропускания наноструктур фуллерита  $C_{60}$ , металлов и  $Me-C_{60}$  в видимом и ближнем ИК-диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров наноструктур  $C_{60}-Me$ , а также от условий их получения и длительности хранения на воздухе.

На рис. 3 представлены спектры пропускания наноструктур  $Cu-C_{60}$ , полученных в разных условиях с различными объёмными концентрациями.

Появление фаз в металл-фуллереновых структурах [3] позволяет технологическими методами добиваться для них желаемых характеристик и высокой избирательности адсорбции, что является перспективным для сенсорных фотоэлектрических устройств.

На рис. 4 приведены зависимости изменения электросопротивления плёнки  $Cu-C_{60}$  с разным содержанием меди от времени их хранения на воздухе.

Увеличение сопротивления со временем хранения на воздухе особенно сильно проявляется в чистых и слабо допированных

пленках фуллерена. С повышением содержания меди изменение сопротивления при взаимодействии с воздухом резко падает. Данный эффект связан с сорбционными свойствами фуллерена  $C_{60}$  и может быть использован для разработки сорбционных датчиков.

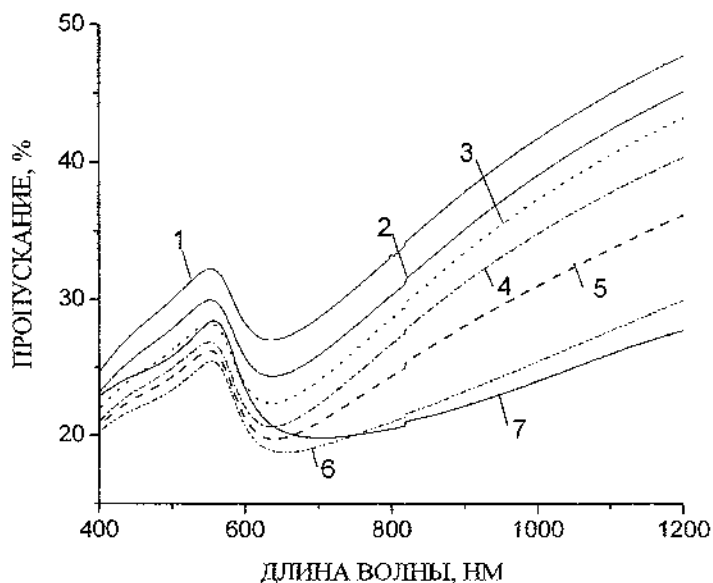


Рис. 3. Спектры пропускания наноструктур  $Cu-C_{60}$ , полученных в разных условиях с различными объёмными долями меди: 1 – 20%; 2 – 23%; 3 – 25%; 4 – 32%; 5 – 35%; 6 – 40%; 7 – 50%

Внешние электрическое и магнитное поля, взаимодействуя с электронами металл-фуллереновой пленки, изменяют ее электрические свойства. Это позволяет использовать такие пленки в качестве датчиков не только для определения величин внешнего воздействия, но и для определения положений, значений деформаций и др.

Основываясь на пьезоэлектрическом эффекте могут быть построены тензодатчики на металл-фуллереновых пленках. Металл-фуллереновые пленки имеют высокий коэффициент

тензочувствительности (более 10, в то время как самый высокий для металлов (платина) – 1,6).

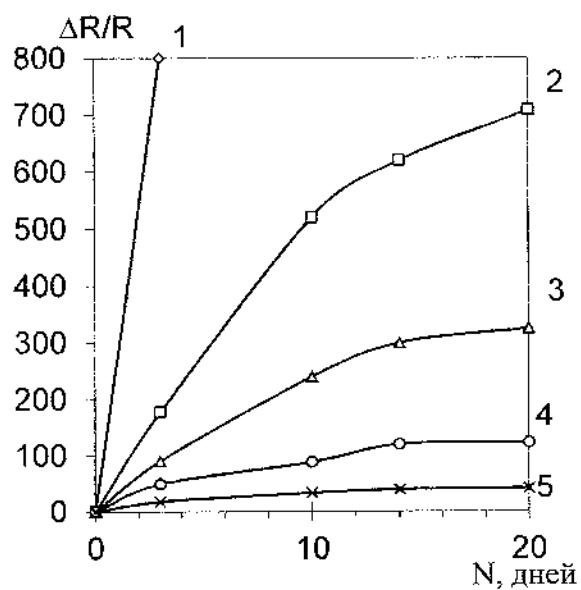


Рис. 4. Кинетика изменения на воздухе электросопротивления пленок  $\text{Cu-C}_{60}$  с различным числом атомов меди на молекулу фуллерена: 1 – 3; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 12

В таблице приведены значения коэффициента тензочувствительности для пленок  $\text{Cu-C}_{60}$ ,  $\text{Sn-C}_{60}$  и  $\text{Ti-C}_{60}$ , отличающихся размером зерен и концентрацией компонентов.

Вкрапленные в металлическую матрицу фуллерены могут служить датчиками слабых электронных и электромагнитных потоков, деформаций, силовых полей, дополняя другие используемые материалы, расширяя диапазон возможных подходов и решений.

Диаметр зерна (d), электросопротивление ( $R_{\square}$ ) и  
коэффициент тензочувствительности ( $\gamma$ )  
металл-фуллереновых плёнок

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

Однако до сих пор остаются не решенными многие проблемы: 1) установление условий самоорганизации наноразмерных частиц и матрицы; 2) установление закономерностей формирования упорядоченных фаз и химических соединений металл- $C_{60}$ ; 3) управление когезионной и адгезионной прочностью на границе раздела углеродная наночастица-металл; 4) определение доли компонентов для достижения конкретных значений требуемого набора физических свойств материала.

Уникальные свойства фуллеренов и материалов их содержащие указывают на широкие возможности использования этих материалов в приборостроении, биомедицине, оптоэлектронике, других областях хозяйственной деятельности. К настоящему времени уже определился ряд направлений, в которых содержащие фуллерены материалы уже сегодня могут выдерживать конкуренцию не только по качеству, но и по стоимости. Это активные элементы сенсоров, устройства наноэлектроники, нано- и микромеханики, покрытия (в том числе, биомедицинского назначения).

Авторы благодарят за финансовую поддержку Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований (проект T15MH-001) и НАН Беларуси (ГПОФИ «Функциональные материалы и нанотехнологии», задание 2.2.03).

## Литература

1. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Жорник В.И., Урбанович В.С. Новые наноструктурированные углерод-содержащие материалы // *Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. статей*. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. С. 3–18.
2. Дрозд А.С., Матюшков В.Е., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М. Дуговая установка для производства фуллерен-содержащего продукта // *Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы: Сб. науч. тр.* Минск: УП «Технопринт», 2001. С. 143–149.
3. Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Вещества и материалы на основе углеродных наночастиц // *Фуллерены и фуллереноподобные структуры*. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. С. 3–14.
4. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy. *Hydrogen Carbon Nanomaterials in clean Energy Hydrogen Systems – II*. Dordrecht: SpringerScience, 2011. Pp. 23–39.
5. Shpilevsky E.M., Shpilevsky E.M., Prylutskiy Y.I., Matzuy L.Y., Zakharenko M.L., Le Normand F. Structure and properties of C<sub>60</sub> fullerene films With titanium atoms // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2011. Vol. 42. № 1. Pp. 59–63.
6. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Комарова В.И., Комаров А.И., Жорник В.И. Структура и трибологические свойства модифицированной фуллеренами оксидокерамики // *Фуллерены и фуллереноподобные структуры*. Сб. науч. статей. Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2005. – С. 15–21.

## ПОЛИМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ

Шпилевский Э.М.<sup>1</sup>, Пецязьков О.Г.<sup>1</sup>,  
Шилагарди Г.<sup>2</sup>, Даваасамбуу Ж.<sup>2</sup>, Цоохуу Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

*Показано, что свойства полимеров 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. Введение фуллерена обеспечивает дополнительное структурирование, что определяет механические, оптические, электрические и фотоэлектрические свойства системы полимер- $C_{60}$ .*

В последнее десятилетие в научной литературе уделяется много внимания проблеме создания фуллеренсодержащих полимеров. Целью практически всех исследований является соединение уникальных свойств фуллерена  $C_{60}$  с полезными свойствами полимеров и попытка превзойти их суммарный эффект.

Фуллерены обладают электроакцепторными свойствами, за счет которых они с низкомолекулярными соединениями образуют нековалентные соединения донорно-акцепторного типа. Комплексообразующую способность они сохраняют при добавлении к полимерам различного строения и структурной организации [1–4].

В работах [5–7] установлено образование комплексов фуллерена с полимерами, показано, что существенным изменениям подвергаются молекулы обоих компонентов.

При воздействии полимера на  $\pi$ -электронную систему молекул  $C_{60}$  меняется их электронная структура и одновременно



меняется электронное состояние атомов, входящих не только во фрагменты полимерных цепей, непосредственно участвующих в комплексообразовании, но и состояние атомов, удаленных от «места взаимодействия» [8]. Как показано в [9, 10] добавление в полимер всего 0,5 мас.%  $C_{60}$  их молекулярные параметры (масса, размер, форма, подвижность макромолекул) заметно изменяются.

В настоящей работе проводились исследования, направленные на получение полимерных материалов путем допирования полимеров малыми количествами фуллерена  $C_{60}$ , выявления характера взаимодействий между компонентами полимерных композиций и причин улучшения свойств полимеров.

### 1. Оптическое поглощение и флуоресценция

На рис. 1 приведены спектры поглощения фуллерена  $C_{60}$  в гексане и плёнках полистирола (ПС) в области 200–700 нм, в которых присутствуют интенсивные полосы, обусловленные разрешёнными  $X^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  переходами.

В гексане – это полосы 208, 256,2 и 328,4 нм (1–3), две последние из которых, согласно [11], следует отнести к  $6^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  и  $3^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  переходам (256,2 и 328,4 нм соответственно). Можно предположить, что полоса 208 нм принадлежит  $7^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  переходу. В отличие от спектров гексана для  $C_{60}$  в ПС наблюдается только два ярко выраженных максимума 279 и 336 нм (1 и 2). Их происхождение не совсем однозначно, и пока нет должных оснований отождествлять их с полосами 1 и 2 для спектров гексана.

Для видимой области спектр поглощения приведён на рис. 2. Для гексана он имеет элементы структуры, которые сглаживаются при переходе к ПС. Широкая полоса с максимумом 545–555 нм примерно в 65 раз менее интенсивная, чем полосы 1 и 2, как для гексана, так и для ПС. Ее происхождение связано с запрещённым по симметрии переходом в  $T_{1g}$  состояние, который реализуется, как отмечалось выше, по механизму Герцберга–Геллера.

С увеличением поляризуемости среды (функции Лорентц-Лоренца  $P_n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ,  $n$  – показатель преломления среды) при замене гексана на ПС спектр смещается в длинноволновую

область. Согласно теории сольватохромии [2, 3] величина смещения спектров нейтральных молекул обусловлена дисперсионными взаимодействиями и задаётся соотношением

$$\Delta\nu_d = C_d \Delta P_n \quad (1)$$

в котором  $\Delta P_n$  – изменение объемной поляризуемости среды (растворителя),  $C_d$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от изменения поляризуемости при переходе между состояниями. При ряде допущений он пропорционален изменению поляризуемости  $\Delta\alpha$  [12, 13]. Для  $C_{60}$  соотношение (1) хорошо выполняется как для разрешенных, так и запрещенных переходов [14]. Небольшое длинноволновое смещение обусловлено незначительным изменением поляризуемости  $\Delta\alpha$  при переходе  $1^1T_{1g} \leftarrow 1^1A_g$ . По данным, полученным в [14] по формуле Н.Г. Бахшиева [12],  $\Delta\alpha$  примерно равно  $12 \text{ \AA}^3$ . Поскольку  $P_n$  больше для ПС по сравнению с гексаном, то наблюдается длинноволновое смещение  $1^1T_{1g} \leftarrow 1^1A_g$  полосы. Более последовательный анализ влияния дисперсионных взаимодействий на электронно-колебательные спектры молекул в растворах выполнен в работе [13]. Результаты, полученные в [13], позволяют, в перспективе, применить к  $C_{60}$  иной, более точный, способ определения  $\Delta\alpha$ , исходя из соотношения (1).

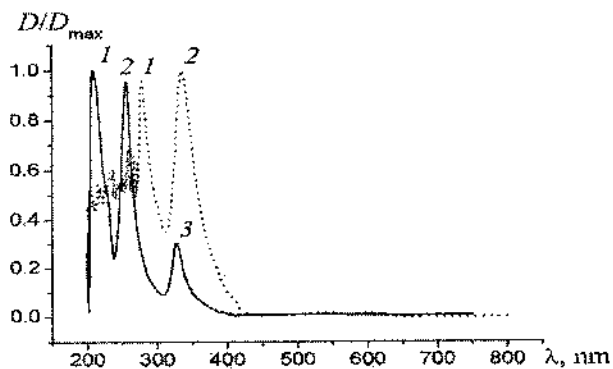


Рис. 1. Спектральная зависимость оптической плотности  $D_{C_{60}}$  в гексане (сплошная линия) и в ПС (точки)

На рис. 2 приведены спектры пропускания для плёнки ПС, а также пленок, содержащих 0,5, 1,0 и 2,0% фуллерена  $C_{60}$ .

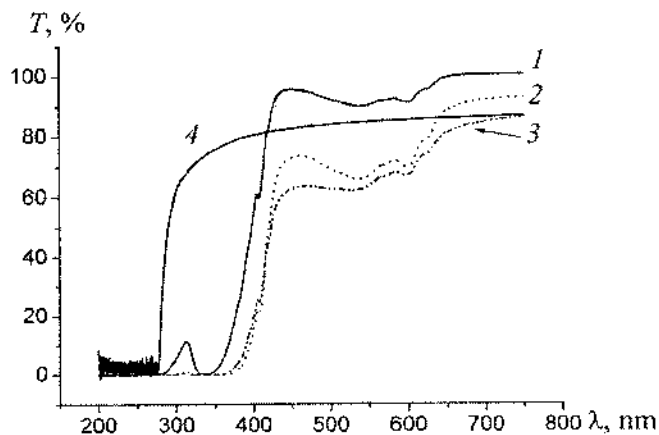


Рис. 2. Спектры пропускания ( $T$ ) пленок ПС с добавками  $C_{60}$  0,5, 1,0 и 2,0 % (1–3), измеренные относительно пленки ПС такой же толщины без добавки  $C_{60}$  (4)

Как следует из этих данных, введение  $C_{60}$  обеспечивает усиление защитных функций пленок ПС от действия ультрафиолетового излучения. Так, пленка толщиной примерно 0,15 мм с содержанием 1%  $C_{60}$  полностью поглощает ультрафиолет короче 350 нм, в то время как аналогичная пленка ПС обеспечивает 100%-й защитный эффект только для излучения короче 277 нм.

На рис. 3 приведены результаты исследований спектров флуоресценции в области короче 800 нм для пленок ПС с добавками  $C_{60}$  при возбуждении 279, 336 и 400 нм. Проводились измерения также при возбуждении 544 нм (не изображен). Во всех измерениях спектральная ширина щелей составляла 7,5/7,5 нм.

Известно [15], что фуллерен  $C_{60}$  обладает весьма низким квантовым выходом флуоресценции примерно  $2,5 \cdot 10^{-4}$ – $3,5 \cdot 10^{-4}$ , который незначительно зависит от растворителя и текстуры твердотельной матрицы. Мы ставили целью выяснить, как влияет длина волны возбуждающего света на спектр флуоресценции  $C_{60}$ .

Приведенные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что флуоресценция не зависит от спектрального состава возбуждающего света (сказанное относится и к возбуждению 544 нм). Это позволяет сделать вывод, что, подобно органическим соединениям, флуоресценция  $C_{60}$  происходит из первого возбуждённого  $1^1T_{1g}$  состояния (правило Каша), а процессу испускания предшествует очень быстрая внутренняя конверсия как в системе  $T_{1u}$ , так и  $T_{1g}$  уровней, которая завершается установлением колебательного равновесия в  $1^1T_{1g}$  состоянии.

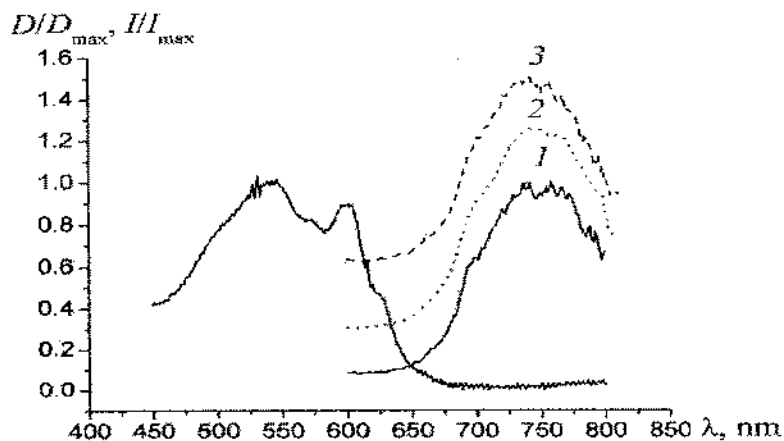


Рис. 3. Спектр поглощения и спектры флуоресценции  $C_{60}$  в пленках ПС при возбуждении 279, 336 и 400 нм (1–3). Спектры флуоресценции сдвинуты по оси ординат для наглядности

Спектры оптического пропускания пленок чистого ПС и ПС, модифицированного молекулами фуллерена, представлены на рис. 4. Для пленок ПС- $C_{60}$  с невысокой (0,050–0,20%) массовой долей фуллеренов обнаружено слабое пропускание в области 230–250 нм, в которой чистый ПС имеет 100% поглощение. Фрагменты спектров оптического пропускания образцов ПС- $C_{60}$  с низкой концентрацией  $C_{60}$  показаны на рис. 5.

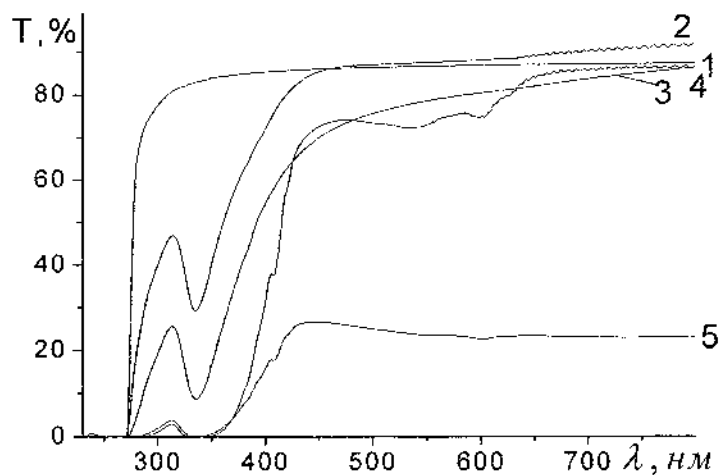


Рис. 4. Спектры оптического пропускания образцов ПС- $C_{60}$  в диапазоне 260–900 нм: 1 – 0,00%; 2 – 0,03%; 3 – 0,50%; 4 – 1,50%; 5 – 3,0%

Чистый ПС поглощает УФ вплоть до 272 нм, в области до 285 нм пропускание возрастает до 50%, в видимом диапазоне среднее значение коэффициента пропускания составляет 87%.

В спектрах композиционных образцов ПС- $C_{60}$ , содержащих от 0,50 до 1,5% $C_{60}$ , наблюдается сдвиг границы пропускания в длинноволновую область, однако дальнейшее увеличение массовой доли  $C_{60}$  не оказывает существенных изменений на положение границы пропускания. Сам сдвиг границы пропускания обусловлен проявлением линии поглощения  $C_{60}$  вблизи 279 нм (4,4 эВ), которая соответствует разрешенному оптическому переходу  $h_u \rightarrow h_g$  [16].

Кроме сдвига границы пропускания в пленках ПС- $C_{60}$  наблюдается значительное поглощение в диапазоне 313–400 нм. Поскольку положение полос поглощения для молекул фуллерена в газовой фазе – 333 нм, а в твердой фазе  $C_{60}$  – 354 нм [17], наблюдаемые изменения в спектрах ПС- $C_{60}$ , по крайней мере, частично, обусловлены поглощением молекулами фуллерена.

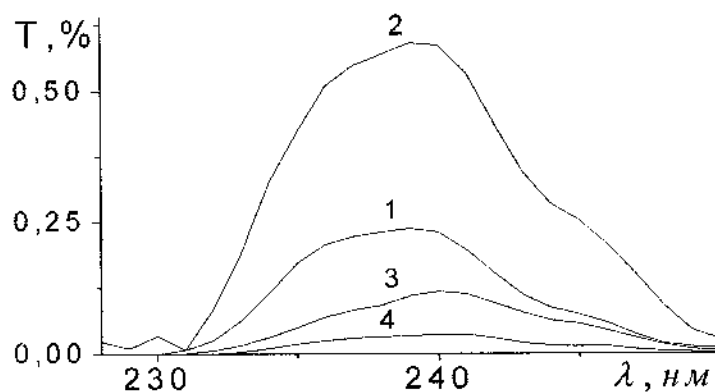


Рис. 5. Фрагменты спектров оптического пропускания образцов ПС- $C_{60}$  с низкой концентрацией  $C_{60}$ : 1 – 0,050%, 2 – 0,10%, 3 – 0,15%, 4 – 0,20%

Как следует из приведенных зависимостей, упорядочение структуры ПС, обусловленное взаимодействием молекул фуллерена и ПС при малых значениях массовой доли  $C_{60}$  конкурирует с разупорядочением полимерных звеньев, вызываемым конгломератами  $C_{60}$  при увеличении их массовой доли.

В видимом диапазоне (400–800 нм) при низких концентрациях молекул  $C_{60}$  (0,005–0,030%) наблюдается увеличение коэффициента пропускания модифицированного ПС по сравнению с немодифицированным, что так же свидетельствует об упорядочении цепочек ПС.

Для образцов с массовой долей фуллеренов более 0,03% коэффициент пропускания снижается. Особо сильное снижение коэффициента пропускания наблюдается для образцов, содержащих фуллерены свыше 1,5 мас. %. По-видимому, лишь определенное число молекул фуллерена (<0,5%) взаимодействует с полимерной матрицей (участвует в надмолекулярном структурировании матрицы), остальные сегрегируют в фуллеритовые кластеры. К аналогичному заключению пришли

авторы работы [18] при исследовании спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов поли(2,6-диметил)-фениленоксид- $C_{60}$ , установившим, что при концентрации 0,5%, фуллерены образуют комплекс с полимером, а при концентрации 4% – находится в виде агрегатов.

На рис. 6 и 7 проведены спектры ФЛ  $C_{60}$  в ПС при изменении концентрации  $C_{60}$  от 0,2 до 3,0% при изменении длины волны возбуждающего излучения в пределах их полос поглощения, а именно 496, 525, 539, 570, 600, 625 и 660 нм. Видно, что положение спектров и полуширина не зависят от длины волны возбуждения. В связи с сохранением спектральных свойств исследованных образцов, в дальнейшем для возбуждения ФЛ использовано излучение с длинами волн 539 нм (2,3 эВ) или 600 нм (2,1 эВ), которые соответствуют полосам поглощения образцов ПС- $C_{60}$ , и при этом обеспечивается наибольшая интенсивность регистрируемых спектров.

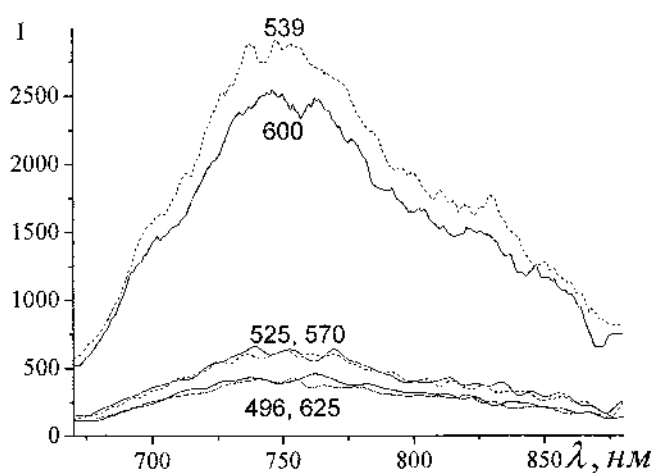


Рис. 6. Спектры ФЛ образца ПС-1,0% $C_{60}$  при возбуждении излучением с длинами волн 496, 525, 539, 570, 600, 625 и 660 нм

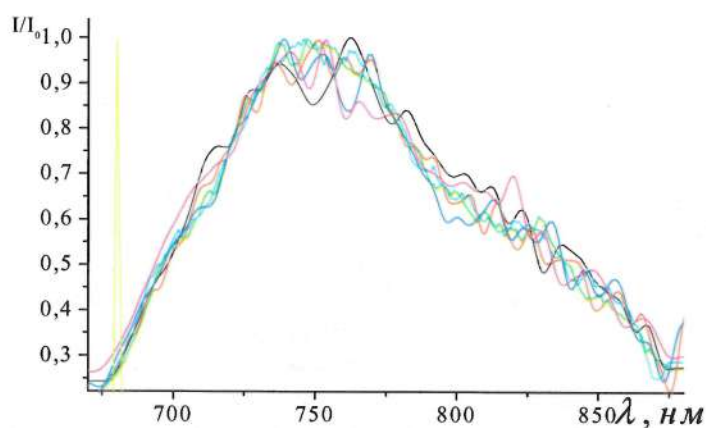


Рис. 7. Спектры ФЛ образца ПС-1,0%С<sub>60</sub> при возбуждении излучением с длиной волны 496, 525, 539, 570, 600, 625 и 660 нм

В результате исследований установлено, что форма и положение спектров ФЛ зависит от концентрации С<sub>60</sub>. Для композиционных образцов с содержанием С<sub>60</sub> в пределах от 0,5 до 1,5% на коротковолновом крае спектра проявляется плечо в области 690–718 нм (1,78 эВ), которое при более высоких концентрациях С<sub>60</sub> не обнаруживается (рис. 8). По мере увеличения концентрации С<sub>60</sub> наблюдается смещение максимума ФЛ в длинноволновую область. А при высоком содержании молекул фуллеренов (3%) в полистирольной матрице регистрируется отличающийся от других спектр ФЛ. Так, максимум спектра расположен на 783 нм, полосы в области 700 и 750 нм не проявляются. Учитывая проявление в спектрах ФЛ в зависимости от концентрации С<sub>60</sub> различных полос, проведен анализ вклада этих составляющих в формирование спектра.

Обращает на себя внимание то, что при увеличении концентрации С<sub>60</sub> наблюдается смещение каждой полосы в длинноволновую область. Проведены измерения квантового выхода ФЛ пленок при различных концентрациях С<sub>60</sub>. Установлено, что относительный квантовый выход при изменении



концентрации  $C_{60}$  в пределах 0,05–1,5% возрастает, а при более высоких имеет постоянное значение (рис. 9). Из сопоставления изменений в спектрах и квантового выхода ФЛ при изменении концентрации  $C_{60}$  можно заключить, что при концентрации свыше 1,5% происходят изменения не только положения полос, но и вероятности ФЛ.

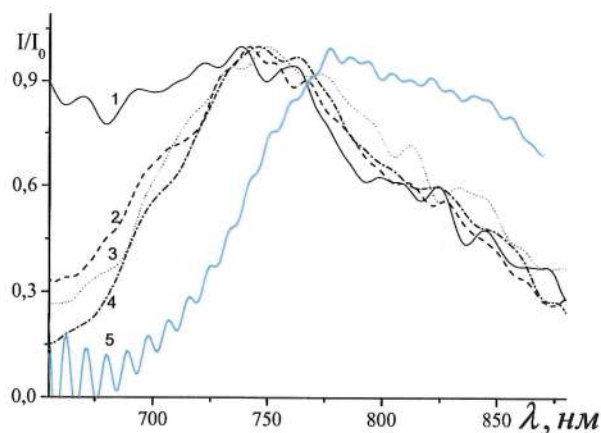


Рис. 8. Спектры ФЛ образцов ПС- $C_{60}$ ,  $n$  (%):  
1 – 0,05; 2 – 0,50; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 3,0 при  
возбуждении  $\lambda = 600$  нм

## 2. Механические свойства

Механические свойства пленок модифицированного фуллеренами полиэтилена высокого давления (ПЭВД), сформированных из растворов, изучались в работе [19] при скорости движения подвижных захватов 60 мм/мин. Их прочностные характеристики приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что прочностные характеристики ПЭВД, модифицированного фуллеренами, зависят от концентрации введенных фуллеренов.

Во всех экспериментах наблюдалось немонотонное изменение предела прочности при разрыве в зависимости от содержания наполнителя. При содержании 0,05 мас.% фуллеренов  $C_{60}$  ПЭВД имел максимальные значения предела прочности и модуля Юнга.

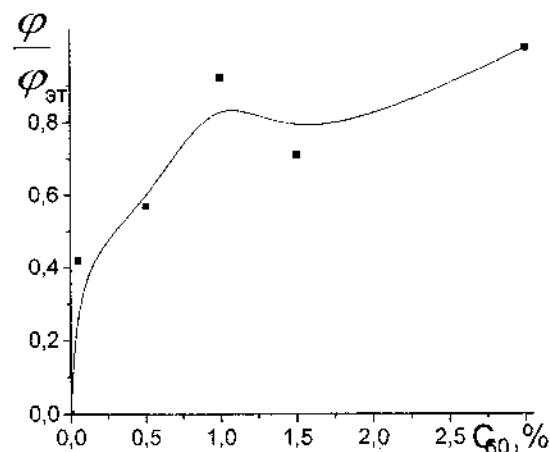


Рис. 9. Зависимость квантового выхода ФЛ образцов ПС-п%С<sub>60</sub> от концентрации молекул фуллерена

Механические свойства композита ПЭВД+С<sub>60</sub>

Мас. доля С <sub>60</sub> , %	Предел упругости при растяжении, σ <sub>у</sub> , МПа	Прочн. при разрыве, σ <sub>р</sub> , МПа	Относит. удлинение при пределе упругости, ε <sub>у</sub> , %	Модуль Юнга, 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

Высокая растворимость фуллерита в параксилоле, что позволяло деструктурировать его до молекулярного уровня, и сама химическая природа фуллеренов обусловили повышенные прочностные свойства допированного С<sub>60</sub> 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.

В работе по модификации фуллереном полиуретана установлено [20], что по сравнению с немодифицированным образцом происходит увеличение разрывной прочности, удлинения при разрыве, модуля упругости в 1,3, 1,7 и 1,2 раза соответственно (в максимуме зависимости «свойство – концентрация  $C_{60}$ »).

К свойствам капролонов – материалов класса полиамидов конструкционного назначения, работающих в жестких условиях в энергетике, судостроении, химической и нефтяной промышленности, – предъявляются высокие требования. Так, капролоны, модифицированные  $C_{60}$ , по сравнению с контрольными образцами демонстрируют увеличение прочности при сжатии до 25%, твердости (по Бриннелю) – до 7% [21]. Наблюдаемый эффект аналогичен таковому от введения металлических добавок, но содержание фуллерена на 1–3 порядка ниже, чем металла, и не сказывается на плотности образцов, что очень важно.

В результате допирования 0,65–0,75 мас.%  $C_{60}$  в капролоне, увеличивается модуль эластичности при различных удлинениях, повышается твердость, замедляется процесс старения, увеличивается гидрофобность резин на основе модифицированного капролона [21].

Увеличение прочности клеевого соединения на основе фенольной смолы в 2,7 раза, прочности на разрыв пленки из бутадиенстирольного сополимера в 2–4 раза, адгезионной прочности эпоксидного герметика в 1,6 раза, прочности углепластика при межслоевом сдвиге и сжатии в 1,55 и 1,4 раза соответственно получено при введении в полимерные композиции 0,01–2,0 мас.%  $C_{60}$  [22].

Упрочнение полимеров введением фуллеренов вызвано структурными изменениями, приводящими к упорядочению

взаиморасположения макромолекул при допировании фуллеренами. Таким образом, свойства полимеров 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 полимер –  $C_{60}$ . Молекулы  $C_{60}$  влияют на условия надмолекулярного структурообразования матрицы, изменяя состояние полимера.

### **Заключение**

1. Свойства полимеров зависят от долевого содержания фуллеренов. В области невысоких концентраций взаимодействие молекул  $C_{60}$  с полимерными молекулами приводит к повышению эффективной плотности сетки полимера. Связь макромолекул полимера с молекулами  $C_{60}$  вызывает дополнительное структурирование, которое определяет механические, оптические, фотоэлектрические и электрические свойства системы полимер- $C_{60}$ . Молекулы  $C_{60}$  влияют на условия надмолекулярного структурообразования матрицы, изменяя состояние полимера.

2. Введение фуллеренов позволяет расширить границы применения материалов, традиционно используемых в конкретных областях техники. При значительных успехах в исследовании фуллеренсодержащих полимеров остается немало нерешенных проблем, которые требуют дальнейших исследований их структуры, кинетики и механизмов процессов формирования фуллеренсодержащих полимеров, молекулярно-массовых характеристик и многие другие.

Авторы благодарят за финансовую поддержку фонды фундаментальных исследований Монголии и Беларуси (проект T15MH-001) и НАН Беларуси (ГПОФИ «Функциональные материалы и нанотехнологии», задание 2.2.03).

## Литература

1. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979–998.
2. Карпачева Г.П. Фуллеренсодержащие полимеры. Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974–1999.
3. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. No. 11. P. 1079–1141.
4. Badamshina E, Gafurova M., Figovsky O., Shapovalov H. Fullerene-containing polyurethanes: review // J. Scientific Israel – Technological Advantages. 2006. V. 8. № 1, 2. Pp. 149–159.
5. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С. Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. Водорастворимые комплексы фуллерена  $C_{60}$  с поли-N-винилпирролидоном // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854–1862.
6. Витязь П.А., Шпилевский Э.М. Углеродные наночастицы как активные модификаторы материалов // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин. Новопоцк: УО «ПГУ», 2007. Т. 1. С. 54–57.
7. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н. Водорастворимые комплексы поли-N-виниламидов варьируемого строения с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 926–932.
8. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Е.Ф., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. Комплексы фуллерена  $C_{60}$  с полифениленоксидом и поли-N-винилпирролидоном в растворах // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564–1570.
9. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy. Hydrogen Carbon Nanomaterials in clean Energy Hydrogen Systems- II. Dordrecht: Springer Science, 2011. Pp. 23–39.
10. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I., Gafurova M.P., Grischuk A.A., Olkhov Yu.A. Polyfunctional cross-

linking agents on the fullerene C<sub>60</sub> based for the polyurethane nanocomposites. Absr-s Eur. Polym. Congress. 2005. Moscow. 2005. P. 26 (CD-ROM Extended Abstracts. Ref. 4503).

11. Sassara A., Zerza G., Chergui M., Absorption wavelengths and bandwidths for interstellar searches of C<sub>60</sub> in the 2400–4100 Å region // *Astrophysical J. Supplement Series*. 2001. Vol. 135. P. 263–273.

12. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Ленинград: Наука, 1972.

13. Павлович В.С., Шпилевский Э.М. Спектры поглощения и флуоресценции концентрированных растворов C<sub>60</sub> в гексане и полистироле при 77–300 К // *ЖПС*. 2010. Т. 77, № 3. С. 362–369.

14. Renge I. Solvent effects on the absorption maxima of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. Pp. 15955–15962.

15. Ma B., Sun Y.-P. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70]fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1996. Vol. 2. Pp. 2157–2162.

16. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // *ФТП*. 2001. Т. 35, Вып. 3. С. 257–293.

17. Dihor, I.T. Optical properties of fullerite C<sub>60</sub> nanostructures in water / I.T. Dihor // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2005. Vol. 4, № 2. P. 240–244.

18. Бирюлин Ю.Ф. и др. Оптические свойства фуллеренсодержащих свободных пленок полидиметилфениленоксида // *ФТП*. 2003. Т. 37, Вып. 1. С. 110–113.

19. Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Ахремкова Г.С. Механические и трибологические свойства полиэтилена высокого давления, модифицированного фуллеренами // *Фуллерены и фуллереноподобные структуры*. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. С. 218–228.

20. Dihor, I.T. Optical properties of fullerite C<sub>60</sub> nanostructures in water / I.T. Dihor // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2005. Vol. 4, № 2. P. 240–244.

21. Шпилевский Э.М., Левшунова Е.В. Влияние добавок углеродных наночастиц разного типа на оптическое пропускание полистирола // Материалы, технологии, инструменты. 2010. № 4. С. 51–55.

22. Шпилевский Э.М. Полимеры и керамика, модифицированные фуллеренами // Инженер-механик. 2009. № 1. С. 10–13.

## НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Шпилевский Э.М.<sup>1</sup>, Филатов С.А.<sup>1</sup>,  
Шилагарди Г.<sup>2</sup>, Тувшинтур П.<sup>2</sup>, Хандмаа Ц.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

*Рассмотрены возможности использования фуллеренсодержащих материалов в узлах трения, в измерительных устройствах, оптоэлектронике, электротехнике, приборостроении, биомедицине, других областях хозяйственной деятельности.*

С открытием фуллеренов в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования материалов и структур, позволившие управлять их свойствами. За короткое время появилось множество публикаций, как по методам синтеза фуллеренов, так и по их использованию в разработке новых материалов [1]. К настоящему времени наиболее острой проблемой стала проблема применения фуллеренсодержащих материалов.

В данной работе рассмотрены некоторые способы формирования материалов, содержащих фуллерены  $C_{60}$ , их свойства и перспективные направления применения.

1. *Электротехнический материал.* Металл-фуллереновые пленки при некоторых долевых соотношениях атомов металла и молекул  $C_{60}$  структурно представляют собой систему электропроводящих частиц металла, разделенных небольшими промежутками из диэлектрических наночастиц фуллерита. Электрически такие структуры эквивалентны серии подключенных конденсаторов и, следовательно, их полное сопротивление должно уменьшаться при увеличении частоты переменного тока. Увеличение доли фуллеритовых наночастиц в



металл-фуллереновой структуре для переменного тока влечет за собой изменение значения как емкостной, так и резистивной составляющих электросопротивления. Это изменение приводит к сдвигу минимума сопротивления в область более низких частот.

Таким образом, металл-фуллереновые структуры на переменном токе проявляют свойства R-C-L-цепочек [2] и могут использоваться как материал электротехнического назначения.

#### *2. Материал для подвижных электрических контактов.*

Разработка покрытий для подвижных электрических контактов осуществлялась с использованием вакуумной [3] и гальванической [4] технологий.

Для выявления подходящих композиционных материалов вакуумной технологией были приготовлены 40 вариантов композиционных материалов с различными долевыми составами компонентов систем Ag-C<sub>60</sub>, Cu-C<sub>60</sub>, Al-C<sub>60</sub>, Fe-C<sub>60</sub> и их смесей. Оптимизация составов композиционных материалов проходила по двум критериям: а) композиционный материал должен иметь наиболее высокую электрическую проводимость, б) высокую проводимость сочетать с низким коэффициентом трения. Из рассмотренных вариантов лучшие электрические и трибологические характеристики показал состав 60%Al+30%Cu+9%Fe+1%C<sub>60</sub>, который имеет удельное электросопротивление  $60 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и коэффициент сухого трения, равный 0,22 [4].

*3. Покрытие для узлов трения.* Наиболее подходящим покрытием для узлов трения оказались оксидокерамические покрытия, сформированные на алюминиевом сплаве АК5М2 методом микродугового оксидирования и последующей пропиткой в насыщенном растворе фуллеренов C<sub>60</sub> в толуоле. Такие покрытия, содержащие фуллерены, показали значения износостойкости в три раза выше ( $I_h = 2,5 \cdot 10^{-10}$ ) [2], чем для покрытий без фуллеренов, а значения коэффициента трения – на 30–40% ниже. Апробация покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>60</sub> в конкретном изделии (пуансон пресс-формы пластмассовых изделий, Минский завод холодильников «Атлант») показала увеличение ресурса работы в 14 раз.

*4. Тензорезистивные элементы.* Основываясь на тензоэлектрический эффект могут быть построены тензодатчики

на металл-фуллереновых пленках. Металл-фуллереновые пленки имеют высокий коэффициент тензочувствительности (более 10, в то время как самый высокий для металлов (платина) – 1,6).

5. *Фотонные датчики.* Фуллерены обладают фотопроводимостью в диапазоне длин волн от 280 до 680 нм. Вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении одного фотона составляет 0,9 [5]. На основе фуллереновых и металлических частиц можно создавать структуры двух типов: островковые (с изолированными включениями металла) и сетевые (с соединяющимися между собой включениями металла). Такие структуры с периодичностью, существенно меньшей длины волны электромагнитного излучения, ведут себя как фотонные кристаллы с запрещенной фотонной зоной.

6. *Сорбционные датчики.* Металл-фуллереновые пленки являются хорошими сорбентами. Наши исследования электрических свойств тонких пленок Cu-C<sub>60</sub> разного состава (изменялось соотношение числа атомов меди в расчете на одну молекулу фуллерена N<sub>Cu</sub>:N<sub>C60</sub>) показали высокую чувствительность их электрического сопротивления к сорбции кислорода [3].

Образование фаз в металл-фуллереновых структурах [2] позволяет технологическими методами добиваться для них желаемых характеристик и высокой избирательности адсорбции. По этим параметрам видно, что фуллеренсодержащие материалы являются перспективными для сенсорных фотоэлектрических устройств.

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

7. *Датчики силовых полей.* Внешние электрическое и магнитное поля, взаимодействуя с электронами металл-фуллереновой пленки, изменяют ее электрические свойства [4]. Это позволяет использовать такие пленки в качестве датчиков не только для определения величин внешнего воздействия, но и для фиксации положений, значений деформаций и др. Вкрапленные в металлическую матрицу фуллерены могут служить датчиками слабых электронных и электромагнитных потоков, деформаций,

силовых полей, дополняя другие используемые материалы, расширяя диапазон возможных подходов и решений.

8. *Оптические устройства.* При исследовании спектров пропускания сверхтонких слоев фуллерита золота, меди, серебра, олова Au-C<sub>60</sub>, Ag-C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>-Cu и Sn-C<sub>60</sub> в видимом и ближнем ИК диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров наноструктур, условий их получения и длительности хранения на воздухе [6].

Тип металла, долевые соотношения металлического и фуллеренового компонентов, размер наночастиц определяют спектральное положение максимума резонансного плазмонного поглощения, ширину и интенсивность поглощения. Варьирование толщины наноструктур может позволить и при одинаковых долевых соотношениях компонентов получать дополнительные возможности по управлению характеристиками полос резонансного плазмонного поглощения, что обеспечивает создание оптических устройств с разным диапазоном характеристик.

Уникальные свойства фуллеренов и материалов, их содержащих, указывают на широкие возможности использования этих материалов в приборостроении, биомедицине, оптоэлектронике, других областях хозяйственной деятельности.

#### Литература

1. Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Вещества и материалы на основе углеродных наночастиц // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. С. 3–14.
2. Vityaz P.A., Shpilevsky E.M. Fullerenes in matrices of different substances // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2012. Vol. 85. № 4. Pp. 780–787.
3. Шпилевский Э.М. Структура и физические свойства металл-фуллереновых тонких пленок // Вакуумная наука и технология. 2014. Т. 23, № 1. С. 73–77.

4. Шпилевский Э.М., Горох Г.Г., Шпилевский М.Э. Функциональные покрытия, содержащие фуллерены // Высокие технологии в промышленности России. Нанотехнологии. М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2014. С. 82–90.

5. Dmitrenko O., Pavlenko O., Kulish M., Shpilevsky E. Component hybridization in thin granulated C<sub>60</sub>-Cu nanocomposite films // Ukr. J. Phys. 2011. Vol. 56. Pp. 828–837.

6. Шпилевский Э.М., Замковец А.Д. Плазмонный резонанс в наноструктурах золото-фуллерен // Оптический журнал. 2008. № 5. С. 18–21.

## ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭНДОПРОТЕЗОВ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Шпилевский Э.М.<sup>1</sup>, Филатов С.А.<sup>1</sup>, Филатова О.С.<sup>1</sup>,  
Шилагарди Г.<sup>2</sup>, Цоохуу Х.<sup>2</sup>, Тувшиянтур П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

*Показано, что фуллерены мягко взаимодействуют с донорской кровью. Титан-фуллереновые покрытия обеспечивают хорошее сцепление с титановой основой и уменьшают площадь взаимодействия металла с биологической тканью.*

Наноструктурные материалы имеют существенно отличающиеся от массивных образцов значения температуры плавления, предела растворимости компонентов (химических элементов), кинетических параметров процессов переноса зарядов и атомов. В наноструктурах реализуются несвойственные традиционным материалам структурные состояния (метастабильные фазы). Один из способов наноструктурирования – введение в матрицы различных материалов углеродных наночастиц [1]. Для наноструктур не применима зонная теория твердого состояния. Установлено, что при уменьшении зерна изменяются электрические, механические, оптические, магнитные свойства материалов, происходят изменения температуры фазовых переходов, модулей упругости. Проведенные исследования [1–4] показывают, что содержащие фуллерены и углеродные нанотрубки материалы могут обладать особыми механическими, резистивными, оптическими, сорбционными свойствами, которые функционально зависят от внешних условий. Если материал нанести на основу, обеспечив с ней хорошую адгезию, то получится покрытие – изделие, несущее функциональную нагрузку. Авторы многие годы исследуют

материалы, содержащие фуллерены. В настоящей работе обсуждаются результаты работ, выполненных с участием авторов, по созданию покрытий из материалов, содержащих фуллерены.

Покрытия для эндопротезов получали совместной конденсацией в вакууме титана и фуллеренов  $C_{60}$ . Электрические свойства пленок изучали методами резистометрии. Структуру и фазовый состав определяли рентгеновскими методами, адгезию гранулоцитов и моноцитов – по интенсивности хемилюминесценции и флуоресценции. Коррозионную стойкость оценивали резистивными методами после долговременной выдержки в разбавленных кислотах и щелочах.

Рентгенографическими методами установлено, что титан-фуллереновые покрытия состоят из нескольких фаз: титана, фуллерита,  $Ti_xO_yC_{60}$ . Размер структурных элементов слоев  $Ti_xO_yC_{60}$  зависит от концентрации фуллерена в сплаве и составляет 10–100 нм. Уменьшение размеров структурных элементов с увеличением концентрации фуллерена объясняется малой подвижностью молекул  $C_{60}$  и ограничением ими подвижности атомов титана. Изменение размеров структурных элементов металл-фуллереновых покрытий от плотности атомно-молекулярного потока и температуры подложки качественно подтверждает типичные зависимости для металлических пленок. Поверхность слоев  $Ti_x-C_{60}$  получалась достаточно гладкой [5].

Покрытия титан-фуллерен имеют низкий коэффициент трения, нелинейно зависящий от концентрации и достаточно высокую адгезионную прочность. Коэффициенты трения покрытий (при скорости скольжения  $0,12 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  и нагрузке на острие, равной  $5,0 \cdot 10^6 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ) на стеклянной подложке составили 0,16–0,17, на титановой подложке – 0,11–0,12, а адгезионная прочность покрытий титан-фуллерен на этих подложках равна 0,62 ГПа и 0,84 ГПа, соответственно [6].

#### **Изучение адгезии гранулоцитов и моноцитов**

Фуллерены как углеродные наночастицы, исходя из своей природы, не должны вызывать отрицательного воздействия на ткани живого организма. Однако в науке ничего нельзя принимать на веру. Поэтому были исследованы процессы адгезии гранулоцитов и моноцитов крови человека на поверхности

фуллереновой пленки и стекла, функциональной активности клеток.

Оценку скорости адгезии гранулоцитов на поверхность фуллереновой пленки, полистирола и стекла проводили методом флуоресцентной микроскопии [7]. Изменение скорости продукции активных форм кислорода клетками донорской крови при их взаимодействии со стеклом и с пленкой  $C_{60}$ , нанесенной на стекло, иллюстрирует рис. 1.

$I$ , отн.ед.

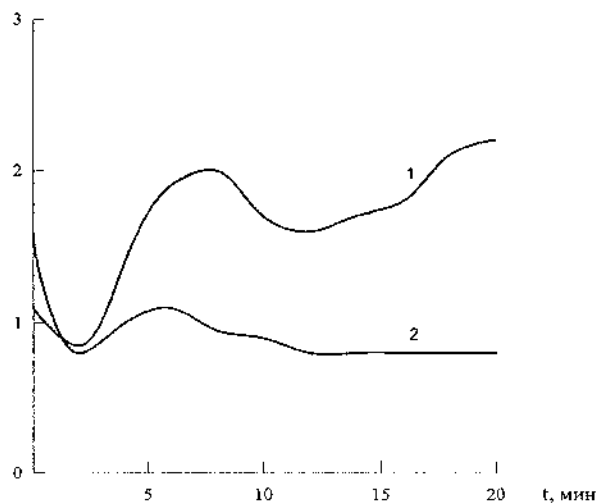


Рис. 1. Кинетика изменения интенсивности люминолзависимой хемилюминесценции гранулоцитов: 1 – стекло; 2 – пленка  $C_{60}$

Относительная скорость прилипания иммунокомпетентных клеток при нанесении на поверхность стекла и фуллерена  $C_{60}$  снижается более чем в 2 раза.

Аналогичные результаты получены при сравнении адгезии моноцитов. Адгезия гранулоцитов и моноцитов сопровождалась стимуляцией кислородаактивирующей функции этих клеток [8].

С использованием тестов люминолзависимой хемилюминесценции и 2,7-дихлорфлуоресцеиндиацетата, нами оценено изменение скорости продукции активных форм кислорода клетками при их взаимодействии со стеклом и с пленкой  $C_{60}$ , нанесенной на стекло. Как иллюстрирует рис. 2, контактирование гранулоцитов с поверхностью стекла сопровождается значительным увеличением интенсивности люминолзависимой хемилюминесценции, что свидетельствует об ускорении процессов генерации клетками активных форм кислорода.

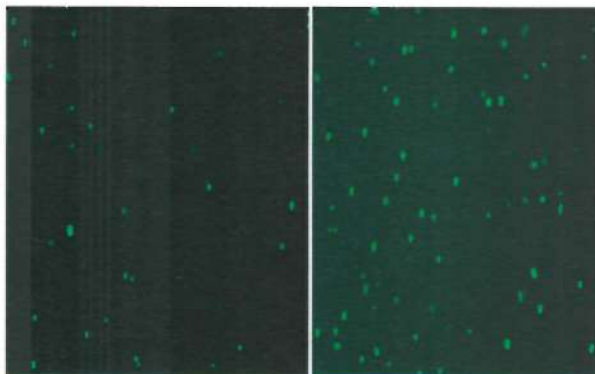


Рис. 2. Флуоресцентное изображение клеток, адгезированных на поверхности пленки  $C_{60}$  (слева) и стекла (справа). Клетки окрашены флуоресцеиндиацетатом

При контакте с пленкой  $C_{60}$  интенсивность реакции исследуемых клеток значительно ниже. Оценка средней интенсивности флуоресценции гранулоцитов и моноцитов, окрашенных 2,7-дихлорфлуоресцеиндиацетатом, после их контакта с исследуемыми поверхностями подтверждает более низкую скорость продукции активных форм кислорода при адгезионных взаимодействиях с пленкой  $C_{60}$ .

Исследование изменений жизнеспособности адгезированных клеток в тесте с флуоресцеиндиацетатом показало, что скорость цитолиза гранулоцитов на поверхности фуллереновой



пленки значительно ниже в сравнении с клетками на поверхности полистирола.

Контактирование гранулоцитов с поверхностью стекла сопровождается значительным увеличением интенсивности люминолзависимой хемилюминесценции, что свидетельствует об ускорении процессов генерации клетками активных форм кислорода.

При контакте с пленкой  $C_{60}$  интенсивность реакции исследуемых клеток донорской крови значительно ниже. Оценка средней интенсивности флуоресценции гранулоцитов и моноцитов, окрашенных 2,7-дихлорфлуоресцеиндиацетатом, после их контакта с исследуемыми поверхностями подтверждает более низкую скорость продукции активных форм кислорода при адгезионных взаимодействиях с пленкой  $C_{60}$ .

Исследование в тесте с флуоресцеиндиацетатом изменений жизнеспособности адгезированных клеток показало, что скорость цитолиза гранулоцитов на поверхности фуллереновой пленки значительно ниже в сравнении с клетками на поверхности стекла.

#### **Изучение коррозионной и биохимической стойкости металл-фуллереновых покрытий**

Титан-фуллереновые покрытия показали высокую химическую стойкость в разбавленных кислотах и щелочах (3%-е растворы HCl, NaOH, KOH). Выдержка образцов в кислотной и щелочной средах в течение 2400 ч не приводила к заметным изменениям на поверхности покрытий.

Высокая биохимическая стойкость [8] и сравнительно невысокое удельное электрическое сопротивление [9] позволяют использовать титан-фуллереновые пленки в качестве покрытий для электродов кардиостимулятора. На рис. 3 представлена фотография электрода кардиостимулятора с покрытием Ti- $C_{60}$ .

Титан-фуллереновые покрытия обладают важными для биомедицины свойствами, сочетая в одном материале трудносовместимые характеристики: высокую адгезию и низкий коэффициент трения, высокую прочность и высокую пластичность. Полученные результаты показывают, что нанесение фуллеренов на поверхность различных материалов существенно изменяет процессы их взаимодействия с иммунными клетками.

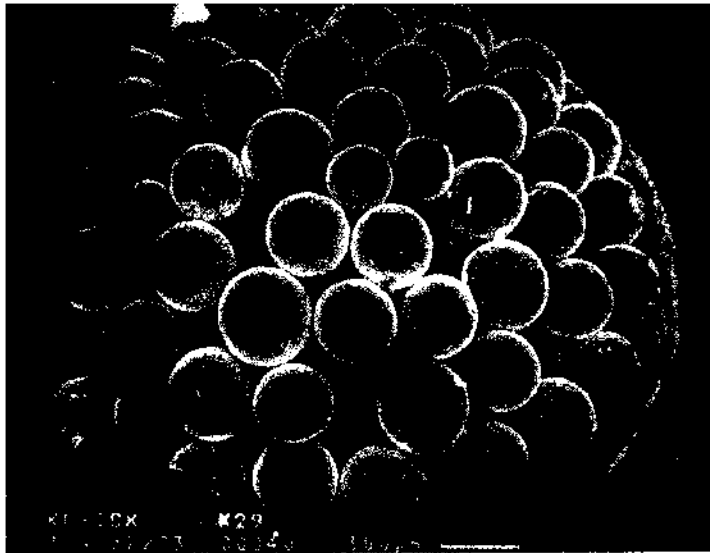


Рис. 3. Электрод кардиостимулятора с покрытием  $Ti-C_{60}$

Эксперименты показали, что фуллерены мягко взаимодействуют с донорской кровью. Титан-фуллереновые покрытия обеспечивают хорошее сцепление с титановой основой и уменьшают площадь взаимодействия металла с биологической тканью. Титан-фуллереновые покрытия могут применяться в биомедицине.

Высокие прочностные и триботенические характеристики покрытий  $Ti-C_{60}$  и  $Ni-C_{60}$  обеспечивают их преимущество в сравнении с чистыми слоями титана, никеля и фуллерита. Высокая прочность этих покрытий объясняется двумя причинами: а) наноразмерной структурой, б) образованием химического соединения  $Ti_xO_yC_{60}$ .

#### **Заключение**

Титан-фуллереновые покрытия обладают важными для биомедицины свойствами, сочетая в одном материале трудно совместимые характеристики: высокую адгезию и низкий

коэффициент трения, высокую прочность и высокую пластичность. Показано, что фуллерены мягко взаимодействуют с донорской кровью. Титан-фуллереновые покрытия обеспечивают хорошее сцепление с титановой основой и уменьшают площадь взаимодействия металла с биологической тканью.

### Литература

1. Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Вещества и материалы на основе углеродных наночастиц // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. С. 3–14.
2. Vityaz P.A., Shpilevsky E.M. Fullerenes in matrices of different substances // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012. Vol. 85. № 4. Pp. 780–787.
3. Шпилевский Э.М. Структура и физические свойства металл-фуллереновых тонких пленок // *Вакуумная наука и технология*, 2014. Т. 23, №1. С. 73–77.
4. Шпилевский Э.М., Горох Г.Г., Шпилевский М.Э. Функциональные покрытия, содержащие фуллерены // *Высокие технологии в промышленности России. Наноинженерия*. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. С. 82–90.
5. Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф., Матвеева Л. А. Титанфуллереновые покрытия для эндопротезов // *Фуллерены и фуллереносодержащие материалы*. Минск: БГУ, 2001. С. 107–116.
6. Vityaz P.A., Shpilevsky E.M. Fullerenes in matrices of different substances // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012. Vol. 85. Iss. 4. Pp. 780–787.
7. Маянский А.Н. и др. Реактивная хемилюминесценция в системе фагоцитоза // *Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунологии*. – 1987. № 7. С. 109–115.
8. Зорин В.П., Кравченко И.Е., Шпилевский Э.М. Модификация фуллереном C<sub>60</sub> процессов адгезии иммунных клеток на поверхности материалов // *Низкоразмерные системы*. Вып. 4. Гродно: ГрГУ, 2005. С. 50–54.

9. Shpilevsky E.M., Shpilevsky E.M., Prylutsky Y.I., Matzuy L.Y., Zakharenko M.I., Le Normand F. Structure and properties of C<sub>60</sub> fullerene films With titanium atoms // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2011. Vol. 42? № 1. Pp. 59–63.

## ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ С МЕТАЛЛОЦЕНАМИ

Шпилевский Э.М.<sup>1</sup>, Филатов С.А.<sup>1</sup>, Бариев Е.В.<sup>1</sup>,  
Солдатов А.Г.<sup>2</sup>, Шилагарди Г.<sup>3</sup>, Нямдулам Р.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН  
Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

*Определены концентрационные границы существования комплексов фуллеренов с переходными металлами. Построены изотермы растворимости в толуоле для каждого комплекса. Получены кристаллы фуллеридов ферроцена и никелецена.*

Комплексы фуллеренов с переходными металлами привлекают внимание исследователей широким спектром потенциального применения этого класса материалов в разнообразных областях науки, техники и медицины. Термолиз смеси ферроцена и C<sub>60</sub> в атмосфере аргона приводит к образованию линейных углеродных нанотрубок, имеющих высокую плотность, маленький диаметр и большую длину [1, 2]. Реверсивный анодный процесс на модифицированном комплексом фуллерена и ферроцена золотом электроде позволяет производить внутримолекулярный перенос электронов, изменяющий степень окисления железа [3].

Синтезированы жидкокристаллические диады фуллерен-ферроцен, в которых наблюдается фотоиндуцированная передача электрона. Они могут служить фотоактивными надмолекулярными переключателями, основанные на различных внутримолекулярных взаимодействиях, генерированных нейтральным ферроценом (выключение) или его катионной формой (включение) [4, 5].

Выявление вклада различных веществ в процессы жизнедеятельности клеточных систем *in vitro* чрезвычайно

актуально как в плане оценки токсического потенциала исследуемых соединений, так и в плане оценки влияния магнитных свойств на биоэффективность и использования в медицине [6]. В частности, подобные исследования проводились с фуллереном  $C_{60}$  [7].

Функционально замещенные металлоцены обладают широким спектром биологической активности и используются в фармакологических исследованиях в биохимии и медицине [8], что стимулирует исследования по синтезу и характеристике новых соединений этого ряда. Особенно бурно развивается химия ферроцена и никелцена, производные которого, содержащие азолильные остатки, проявляют высокую противоопухолевую активность, наряду с низкой токсичностью [9].

Фиорито с соавторами показал, что высокоочищенные углеродные фуллерены не стимулируют выделения монооксида азота клетками макрофагов мышей, их распознавание клетками макрофагов человека очень низкое, и они обладают очень низкой токсичностью к данным клеткам [10]. Производные ферроцена, в частности, соли ферроцена проявляют противоопухолевую активность [11, 12]. Авторы [13] предложили возможный механизм действия этих веществ на опухолевую ткань, который может быть представлен как одноэлектронное окисление ферроцена до соли ферроцена  $Fe^+X^-$ . Такие соли имеют относительно низкий потенциал восстановления, подходящий для прохождения биологических процессов [14], что, в свою очередь, может приводить не только к подавлению жизнедеятельности клеток, но также и к ее стимулированию.

Низкая эффективность современных комплексных схем лечения злокачественных новообразований в области головы и шеи, и в том числе низкодифференцированных глиом головного мозга, ставит вопрос о разработке и использовании принципиально новых подходов в ее терапии, и является одной из самых актуальных проблем нейрохирургии и онкологии. Одним из перспективных методов лечения этих заболеваний является локальная химиотерапия с использованием цитостатических препаратов, иммобилизованных на биodeградируемых носителях. В работе исследован процесс иммобилизации на биodeградируемом полимере — монокарбоксилцеллюлозе

фуллеридов замещенных и незамещенных металлоценов (Fe, Ni), обладающих биологической активностью [15]. Кроме того, применение носителя позволяет значительно упростить операции манипулирования с нано-материалом как на завершающей стадии синтеза, так и при введении материала в живой организм. Монокарбоксилцеллюлоза разлагается в живых организмах без каких-либо цитотоксических эффектов, а благодаря иммобилизации фуллерида способствует локализации препарата в необходимом месте и, следовательно, продлевает эффект воздействия на пораженный участок ткани.

Производные ферроцена и никелецена синтезировали ацилированием ферроцена и никелецена хлорангидридами уксусной и 3,4,4-трихлор-3-бутеновой кислоты в кипящем дихлорметане в условиях реакции Фриделя–Крафтса. Процесс протекал по одному или обоим циклопентадиенильным фрагментам молекулы в зависимости от соотношения реагентов. Схемы реакций для ферроцена приведены на рис. 1.

Для определения концентрационных границ существования комплексов фуллеренов с переходными металлами были построены изотермы растворимости в толуоле для каждого комплекса. Растворы металлоценов  $\text{FeCp}_2$ ,  $\text{CoCp}_2$ ,  $\text{NiCp}_2$  ( $\text{Cp}=(\text{C}_5\text{H}_5)$ ) и фуллерена в толуоле смешивали в различных стехиометрических соотношениях, помещали в термостат, и по мере испарения растворителя визуально фиксировали точку начала кристаллизации. Выделявшиеся кристаллы исследовали с помощью электронного микроскопа и рентгенофлуоресцентного анализа. Температурные границы существования комплексов определяли по началу сублимации кристаллов, полученных на основе фуллеренов и ферроцена. Выращивание пленок и монокристаллов проводилось при медленном испарении растворителя из раствора смесей фуллерена  $\text{C}_{60}$  и ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  в соотношении 1:2 в бензоле при 300 К. Полученные кристаллы отделяли от остатков раствора декантацией, а сокристаллизующийся ферроцен удалялся сублимацией при 337 К. На рис. 2 представлена фотография кристалла фуллеридаферроцена, выращенного из смесей растворов фуллерена и ферроцена.

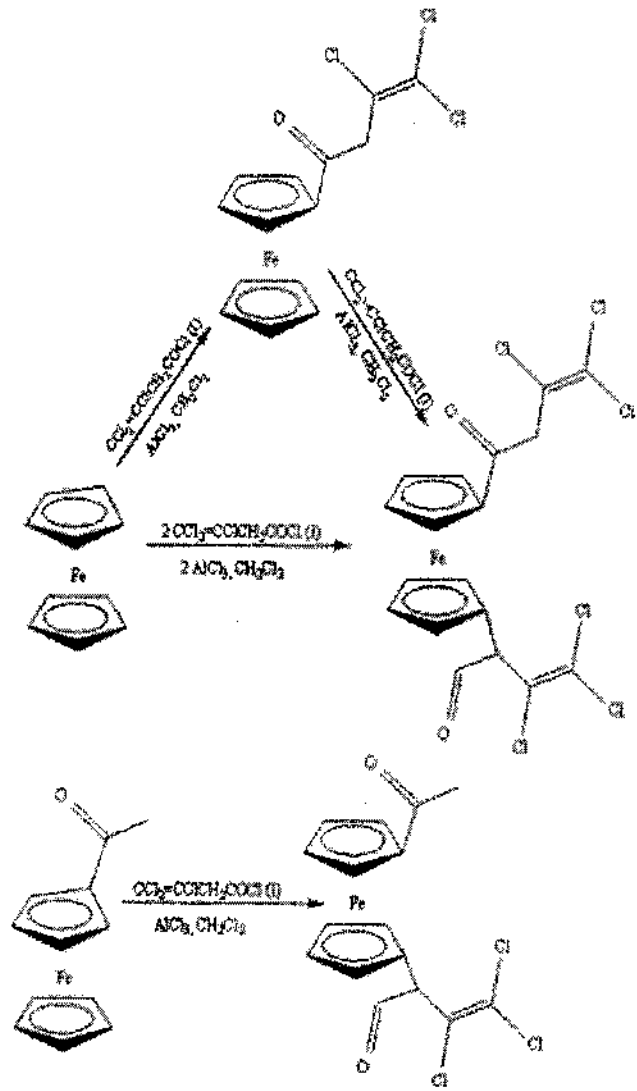


Рис. 1. Схема синтеза производных металлоценов





Рис. 2. РЭМ изображение кристалла фуллеридаферроцена, полученного из смесей растворов фуллерена  $C_{60}$  и ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$

Как показано на рис. 3 и 4, комплексы  $C_{60}$ -металлоцен кристаллизуются в довольно узкой концентрационной области, близкой к стехиометрическому соотношению металлоцена и фуллерена в комплексе. Причем, если комплексы ферроцена могут быть получены в атмосфере воздуха, то синтез комплексов кобальтоцена и никелецена требует нейтральной атмосферы (азота) из-за окисления кислородом воздуха двухвалентных кобальта и никеля в рассматриваемых соединениях. Изотермы растворимости фуллерена в толуоле совместно с ферроценом, кобальтоценом и никелецен имеют схожий характер. Температуры начала сублимации для комплексов  $C_{60}(FeCr_2)_2$ ,  $C_{60}(CoCr_2)_2$ ,  $C_{60}(NiCr_2)_2$  составляют соответственно 454, 446 и 443 К. Оптимальные температуры кристаллизации для комплексов  $C_{60}(CoCr_2)_2$ ,  $C_{60}(NiCr_2)_2$  составляют соответственно 296 и 294 К.

Из-за сублимации фуллерена в процессе построения изотерм, незначительные количества которого осаждаются на стенках кристаллизационного сосуда над поверхностью раствора, изотермы растворимости следует корректировать при расчетах исходных составов для синтеза и выращивания монокристаллов комплексов фуллеренов с металлоценами. Такая корректировка

проводилась в наших экспериментах, что обеспечило получение кристаллов фуллеридов металлоцена. На рис. 2 приведено РЭМ-изображение кристалла фуллерида ферроцена, полученного из смесей растворов фуллерена  $C_{60}$  и ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$ .

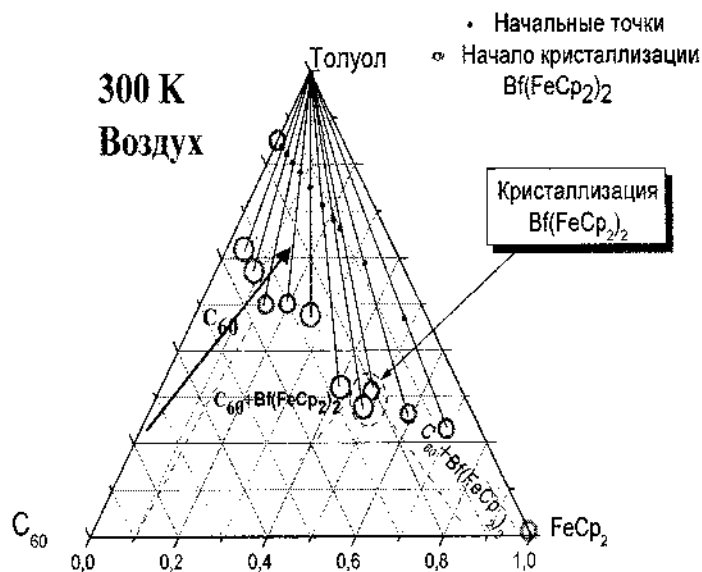


Рис. 3. Изотерма растворимости тройной системы фуллерен  $C_{60}$ -ферроцен ( $FeCp_2$ )-толуол при 300 К

### Выводы

1. Синтезированы замещенные различными органическими радикалами металлоцены. Построены изотермы растворимости тройных систем фуллерен  $C_{60}$ -металлоцен ( $Fe$ ,  $Ni$ ) – толуол при, соответственно, температурах 300, 296 и 294 К.

2. Определены температурные и концентрационные границы существования комплексов фуллеренов  $C_{60}(FeCp_2)_2, C_{60}(NiCp_2)_2$  и условия выращивания монокристаллов данных комплексов при использовании толуола в качестве растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси (ГПОФИ «Функциональные материалы и нанотехнологии», задание 2.2.03) и фондов фундаментальных исследований Беларуси и Монголии (проект T15MH-001).

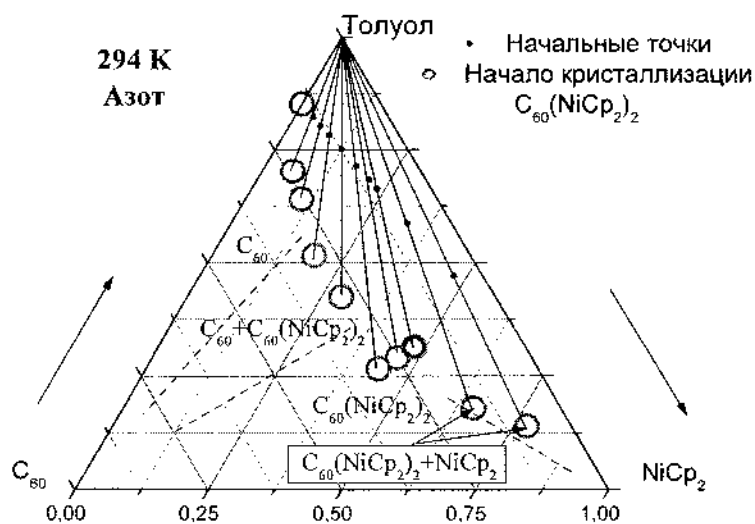


Рис. 4. Изотерма растворимости тройной системы фуллерен  $C_{60}$ -никелецен ( $NiCp_2$ )-толуол при 294 К

#### Литература

1. Han W., Kohler-Redlich P., Seeger T. et. al. Aligned  $CN_x$  nanotubes by pyrolysis of ferrocene/ $C_{60}$  under  $NH_3$  atmosphere // *Appl. Phys. Lett.* 2000, Vol. 77, No. 12. Pp. 1807–1809.
2. Koprinarov N., Marinov M., Konstantinova M., Rangelov B. Fullerene structure synthesis by DC arc discharge in ferrocene vapours // *Vacuum*. 2000. Vol. 58, No. 2. Pp. 208–214.
3. Hoang V.T., Rogers L.M., D'Souza F. Synthesis and formation of monolayer self-assembly of thiol appended fullerenes and fullerene-ferrocene dyads on gold electrode // *Electrochem. Commun.* 2002. Vol. 4, No. 1. Pp. 50–53.

4. Campidelli S., Perez L., Rodriguez-Lopez J. et. al. Dendritic liquid-crystalline fullerene-ferrocene dyads // *Tetrahedron*. 2006. Vol. 62, No 9. Pp. 2115–2122.
5. Sawamura M., Kawai K., Matsuo Y. et. al. Stacking of conical molecules with a fullerene apex into polar columns in crystals and liquid crystals // *Nature*. 2002. Vol. 419, No. 6908. Pp. 702–705.
6. Mokhort T.V., Goranov V.A., Mitskevich P.B., et. al. The influence of interleukin-1 and streptozotocin on survival of langer gals betta-cells in vitro // *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus (Vestsi Natsiyanalnai Akademii Navuk Belarusi) Series of biological sciences*. 1999. No. 3. Pp. 104–106.
7. Зорин В.П., Кравченко И.Е., Шпилевский Э.М. Модификация фуллереном  $C_{60}$  процессов адгезии иммунных клеток на поверхности различных материалов // *Низкоразмерные системы-2: Физикохимия элементов и систем с низкоразмерным структурированием. Сб. науч. работ. Вып. 4. Гродно: ГрГУ, 2005. С. 50–54.*
8. Jeon T.-I., Kim K.J., Oh C.-J., Son J.-H., An K.H., Bae D.J., Lee Y.H. Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotube films // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol.80, No. 18. Pp. 3403–3405.
9. Snegur L.V., Simenel A.A., Nekrasov Yu.S., Morozova E.A., Starikova Z.A., Peregudova S.M., Kuzmenko Yu.V., Babin V.N., Ostrovskaya L.A., Bluchterova N.V., Fomina M.M. // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. P. 2473.
10. Fiorito S., Serafino A., Andreola F., and Bernier P. // *Carbon*. 2006. Vol. 44. Pp. 1100–1105.
11. Kopf-Maier P., Kopf H. and Neuse E. W. // *Angew. Chem.* 1984. Vol. 96. Pp. 446–447.
12. Kopf-Maier P., Kopf H. and Neuse E. W. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 1984, Vol. 108. Pp. 336–340.
13. Babin V. N., Raevskii P. M., Shitkov K. G., Snegur L. V., and Nekrasov Yu. S. // *Mendeleev Chem. J.* 1995. Vol. 39, No 2. Pp. 17–23.
14. Deeming A.J. *Comprehensive Organometallic Chemistry* / Ed. by G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press, 1982. – 481 p.
15. Soldatov A.G., Shpilevsky E.M., Goranov V.A., Potkin V.I., Shiroki V.L. The Influence of the Nano-size Fullerides  $C_{60}(FeCp_2)_2$ ,

$C_{60}(NiCp_2)_2$ , and its Derivatives on the Cell Proliferation in Vitro // 2nd Saint-Petersburg Int. Conf. on NanoBiotechnologies, June, 16–18, 2008, Saint-Petersburg, Russia, 2008. P. 68.

**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАЛОМОЩНЫЕ  
СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Горох Г.Г.<sup>1</sup>, Захлебаева А.И.<sup>1</sup>, Таратын И.А.<sup>2</sup>, Хатько В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, e-mail: gogokh@bsuir.by

<sup>2</sup>ОАО Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов, г. Минск, Беларусь, e-mail: irma@irma.by

<sup>3</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь

*Описаны разработанные технологические методы изготовления высокочувствительных маломощных химических сенсоров на диэлектрических подложках, двухслойных и однослойных мембранах из анодного оксида алюминия (АОА). Экспериментально показано, что применение нанопористых подложек и мембран в качестве оснований для изготовления сенсорных элементов позволяет в несколько раз снизить тепловые потери в нагреваемой активной части за счет уменьшения рассеиваемой мощности по подложке, а наноструктурирование металлоксидных слоев с помощью пористой поверхности – заметно повысить их чувствительность до 50%.*

Широкое распространение полупроводниковых сенсоров на основе тонких пленок оксидов металлов ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и др.) объясняется их реакцией практически на все виды токсичных газов в зависимости от применяемого активного слоя и температуры измерений. Принцип работы таких сенсоров основан на изменении электрофизических характеристик нагретых до рабочих температур (250–500°C) металлоксидных пленок в результате механизмов адсорбции-десорбции, протекающих при взаимодействии с газовой средой [1].

Сенсоры, изготовленные по стандартной кремниевой технологии [2], характеризуются высокими значениями потребляемой мощности, и чем выше рабочая температура, тем выше тепловые потери в конструкции сенсора [3]. Для решения данной проблемы чувствительные элементы сенсоров изготавливают на диэлектрических мембранах, сформированных в кремниевых подложках по МЭМС-технологии [3, 4]. Однако плохое согласование термомеханических и адгезионных свойств используемых материалов ухудшает надежность сенсоров данного типа, приводит к снижению выхода годных сенсоров и в целом усложняет их производство [3].

Одним из перспективных решений данной проблемы является использование в конструкции сенсоров АОА. Упорядоченная ячеисто-пористая структура, высокие электрофизические свойства, стабильные химические и механические параметры АОА позволяют не только повысить адгезию и улучшить согласование термомеханических свойств используемых материалов, но также снизить теплопотери и, следовательно, уменьшить потребляемую мощность при нагреве сенсоров [5]. А поскольку обнаружение газов происходит в результате сорбционных процессов, протекающих на поверхности газочувствительных слоев, увеличение площади взаимодействия молекул адсорбируемых газов с молекулами газочувствительного материала, которое происходит за счет структурирования пленок на поверхности АОА, позволяет увеличить чувствительность сенсоров [6, 7].

Благодаря высокой механической прочности, простоте получения и возможности управлять параметрами формируемых оксидов в зависимости от условий анодирования, АОА можно применять в конструкции сенсоров как в качестве дополнительных слоев для формирования структурированных пленок, так и в виде свободных диэлектрических подложек, на поверхности которых различными технологическими методами размещаются конструктивные элементы.

В настоящей работе представлены результаты разработки технологических методов изготовления тонкопленочных химических сенсоров на диэлектрических подложках из АОА, двухслойных диэлектрических мембранах  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AOA}$  и тонких

нанопористых мембранах в АОАподложках, а также исследованы их функциональные характеристики.

### **Сенсоры на пористых подложках из АОА**

Проведенные ранее исследования теплопроводности АОА показали, что пористая структура анодного оксида ограничивает распределение температурного поля по подложке и способствует его локализации в области нагревателя и электродов [8]. При этом с увеличением пористости АОА подложек наблюдается снижение потребляемой мощности сенсоров, обусловленное уменьшением количества электрического тока, необходимого для нагрева сенсоров. Оптимальная пористость, при которой величина потребляемого на нагрев сенсора тока минимальна, находится в пределах 35–55% [8]. Исходя из этой величины пористости, а также требуемых структурных параметров, была разработана технология изготовления нанопористых подложек из АОА [8, 9], которая состояла из четырех основных этапов. Первый этап включал в себя терморихтовку заготовок и электрохимическую полировку алюминия. На втором этапе проводили формирование с двух сторон подложки первичного слоя пористого АОА методом электрохимического анодирования в 0,5 М растворе щавелевой кислоты. На третьем этапе селективно удаляли сформированный первичный слой АОА в водном растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида. После чего одну из сторон полученной заготовки маскировали слоем химически стойкого лака (ХСЛ). На четвертом этапе с одной стороны алюминиевой заготовки формировали слой анодного оксида толщиной  $60 \pm 1$  мкм в условиях, аналогичных первой стадии анодирования. Затем проводили селективное растворение непроанодированного алюминия в водном растворе хлорида меди и соляной кислоты для получения свободной подложки и расширяли поры в водном растворе серной кислоты до диаметров 50 нм.

Изготовление кристалла химического сенсора на сформированной АОА подложке включало в себя магнетронное распыление платины, формирование платинового нагревателя и электродов к чувствительному слою методами фотолитографии и ионно-лучевого травления, формирование специальных сквозных



окон, расположенных вдоль электродов к платиновому нагревателю, нанесение газочувствительного слоя  $\text{SnO}_2/\text{Pd}$  капельным методом на соответствующую область нагревателя [8]. Технологический маршрут изготовления сенсоров на подложках из АОА представлен на рис. 1.

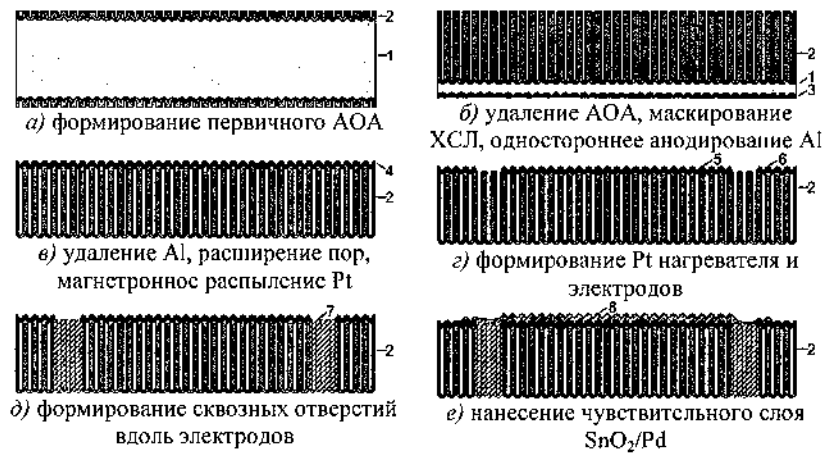


Рис. 1. Маршрут изготовления сенсора на АОА подложке: 1 – Al; 2 – АОА; 3 – ХСЛ; 4 – Pt; 5 – Pt нагреватель; 6 – Pt электроды; 7 – сквозные отверстия; 8 – чувствительный слой  $\text{SnO}_2/\text{Pd}$

Электронно-микроскопические снимки, иллюстрирующие отдельные конструктивные элементы сенсора, изготовленного на АОА подложке, представлены на рис. 2.

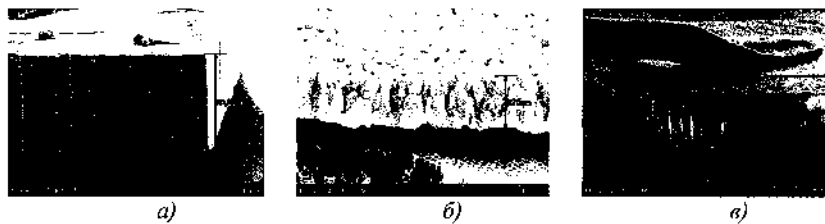


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки АОА подложки (а), Pt нагревателя (б) и разваренной Pt проволоки (в) в конструкции сенсора

Изготовленные сенсоры показали хорошие отклики на 10, 20, 50, 100 и 200 ppm водорода в атмосфере сухого воздуха, при 25 и 50% влажности [8], что показано на рис. 3.

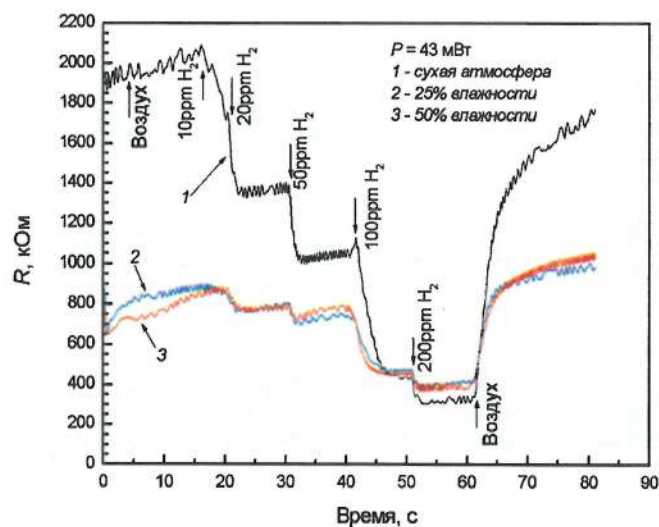


Рис. 3. Отклики сенсоров, изготовленных на АОА подложке, на 10, 20, 50, 100, 200 ppm  $H_2$

Применение АОА подложек пористостью 35–50% позволяет понизить тепловые потери на нагрев сенсоров от 10 до 18% при сохранении механических свойств подложек. Потребляемая мощность таких сенсоров находится в пределах 43 мВт. При этом использование нанопористого АОА в качестве подложки обеспечивает высокую адгезию платины к подложке за счет ее структурирования.

#### Сенсоры на двухслойных диэлектрических мембранах

Более существенному снижению тепловых потерь при работе сенсоров можно достичь при совмещении метода формирования сенсоров на АОА подложках с МЭМС-технологией и изготовлении сенсоров на двухслойных диэлектрических мембранах из  $Si_xN_y$ /АОА [10].

Технологический маршрут изготовления сенсоров на двухслойной диэлектрической мембране  $Si_xN_y$ /АОА состоит из

трех технологических блоков. Первый блок формирования  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AOA}$  мембраны включает в себя очистку поверхности Si подложки, осаждение слоя ненапряженного нитрида  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , фотолитографию и плазмохимическое (ПХТ) травление диэлектрика с непланарной стороны подложки до Si, анизотропное щелочное травление Si, напыление Al на планарную сторону подложки и его электрохимическое анодирование. Второй блок включает в себя операции по изготовлению Pt-нагревателя и электродов, аналогичные операциям на AOA подложке. Третий блок включает в себя операции нанесения и термообработки газочувствительного слоя  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-GaO}_2$ . Последовательность технологического маршрута изготовления сенсора на мембране  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AOA}$  приведена на рис. 4.

Электронно-микроскопические изображения двухслойной диэлектрической мембраны, сформированной в окне кремниевой подложки после анизотропного травления, показаны на рис. 5.

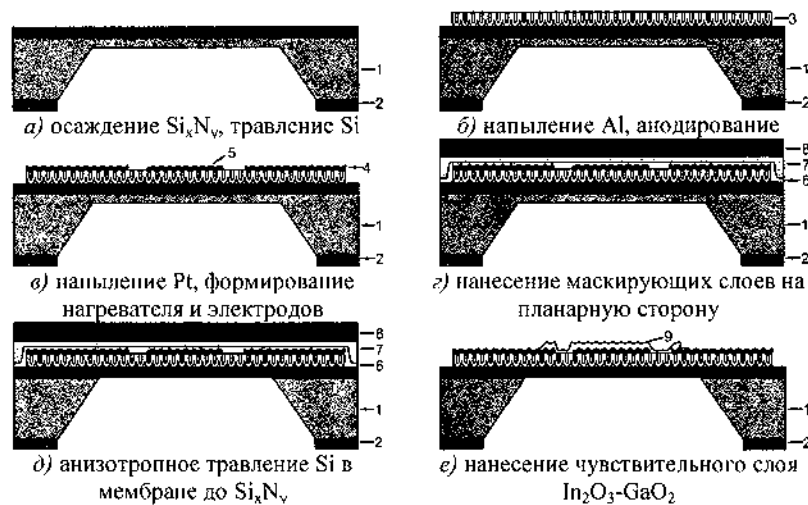


Рис. 4. Маршрут изготовления сенсора на двухслойной диэлектрической мембране  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AOA}$ : 1 – Si; 2 –  $\text{Si}_x\text{N}_y$ ; 3 – AOA; 4 – Pt электроды; 5 – Pt нагреватель; 6 – V; 7 – парафин; 8 – пластина-спутник; 9 - чувствительный слой  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-GaO}_2$

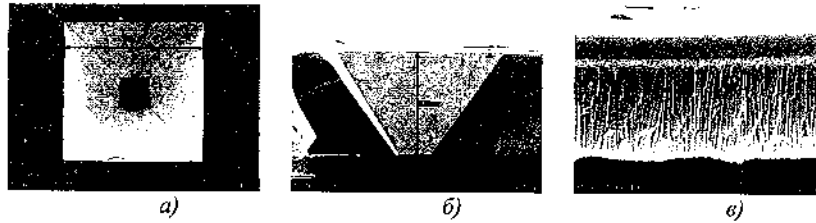


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения обратной стороны Si подложки после анизотропного травления (а), поперечного сечения Si подложки с мембраной внизу (б) и двухслойной диэлектрической мембраны  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$  (в)

Исследования вольт-амперных характеристик изготовленных сенсоров на двухслойной мембране показали снижение потребляемой мощности сенсоров на 21% с увеличением пористости АОА до 55%.

На рис. 6 приведены отклики сенсоров на 1 ppm CO при рабочих температурах чувствительного слоя 300 (1) и 340°C (2).

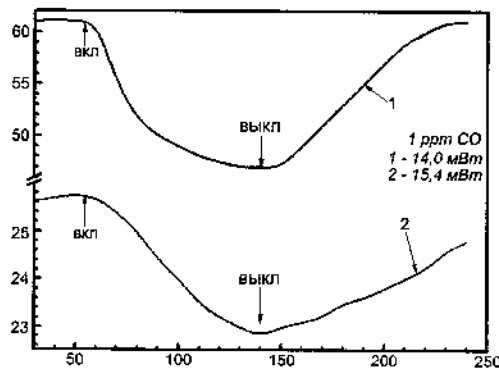


Рис. 6. Отклики сенсоров, изготовленных на  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AOA}$  мембране, на 1 ppm CO

Рабочей температуре 300°C чувствительного слоя сенсора соответствовала потребляемая мощность 14,0 мВт, а температуре 340 °С – 15,4 мВт. Чувствительность сенсора определяли как процентное отношение сопротивления сенсора в воздухе ( $R_{air}$ ) и

сопротивления сенсора при воздействии активного газа ( $R_{gas}$ ):  $S = [(R_{air} - R_{gas})/R_{gas}] \cdot 100\%$ . Чувствительность сенсора к 1 ppm CO составила 23,08% для потребляемой мощности сенсора 14,0 мВт и 9,73% для потребляемой мощности сенсора 15,4 мВт. Таким образом, рабочая температура газочувствительного слоя в пределах 300°C обеспечивает качественную регистрацию CO. С дальнейшим увеличением температуры газочувствительного слоя чувствительность сенсоров ухудшается.

#### **Сенсоры на нанопористых мембранах в АОА подложках**

Для дальнейшей минимизации потребляемой мощности тонкопленочных сенсоров предлагается заменить кремниевую подложку, изготавливаемую по МЭМС-технологии, на подложку из АОА с локально сформированными тонкими АОА мембранами [11]. Благодаря ограниченной теплопроводности АОА, размещение нагревателя и газочувствительного слоя на тонкой АОА мембране позволит локализовать тепловые поля непосредственно в области нагревателя и чувствительного элемента, что способствует увеличению быстродействия сенсора [11]. Формирование АОА мембран толщиной  $20 \pm 2$  мкм в анодированных подложках толщиной  $100 \pm 5$  мкм включает в себя операции двухстадийного формирования АОА, напыления ванадия и маскирования подложек фоторезистом по рисунку мембран, локального селективного удаления АОА и непроанодированного алюминия [11]. Технологический маршрут изготовления сенсоров на АОА мембранах аналогичен маршруту изготовления сенсоров на двухслойных мембранах и включает в себя технологические блоки формирования АОА мембран, Pt нагревателя и электродов и нанесения газочувствительного слоя. Маршрут изготовления сенсора на АОА мембране схематично приведен на рис. 7.

Электронно-микроскопические снимки общего вида и поперечного скола и поверхности тонких мембран в АОА подложке показаны на рис. 8.

Пористость сформированного АОА составляла порядка 20%, размеры диаметров пор находились в пределах 30-40 нм. Исследования вольт-амперных характеристик сенсоров на тонких мембранах в подложке из АОА (см. таблицу) показали значения потребляемой мощности около нескольких единиц мВт [12].

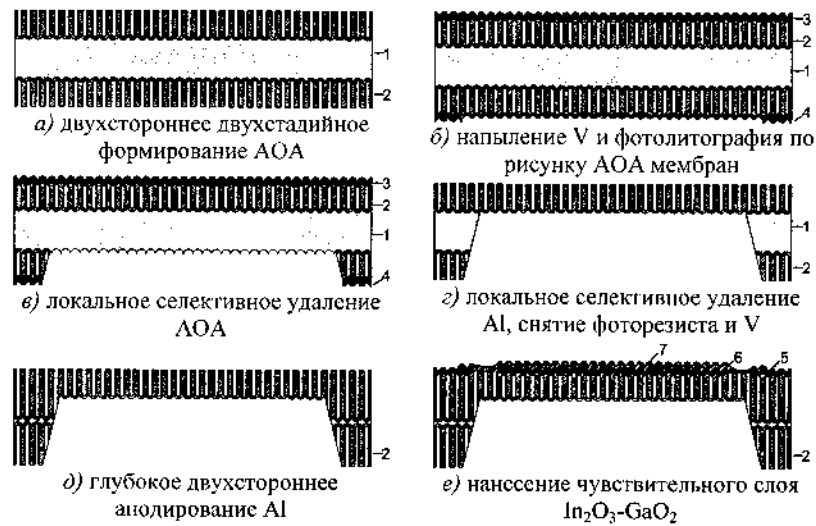


Рис. 7. Маршрут изготовления сенсора на тонкой мембране в АОА подложке: 1 – Al; 2 – АОА; 3 – V; 4 – фоторезист; 5 – Pt электроды; 6 – Pt нагреватель; 7 – чувствительный слой  $In_2O_3-GaO_2$

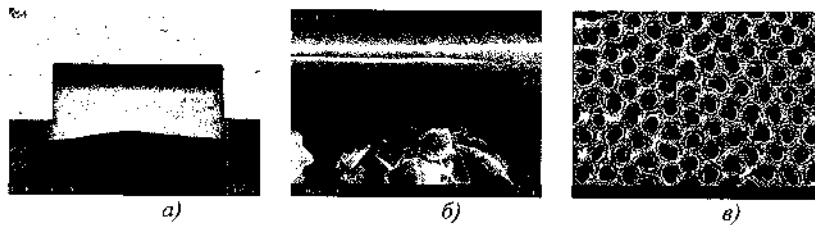


Рис. 8. Общий вид подложки с мембранами (а), поперечное сечение (б) и поверхность мембраны в АОА подложке (в)

### Заключение

Таким образом, использование наноструктурированного АОА в конструкции газовых сенсоров позволяет снизить их потребляемую мощность на 10–18% в случае АОА подложек, еще

на 21% в случае двухслойных диэлектрических мембран  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AOA}$  и до единиц мВт при изготовлении сенсоров на тонких мембранах в АОА подложках. Кроме того, АОА обеспечивает высокую адгезию платины к подложке и хорошее согласование термомеханических свойств используемых материалов.

Значения потребляемой мощности сенсоров,  
изготовленных на тонких мембранах в АОА подложках,  
при поданных напряжениях

Напряжение, В	Потребляемая мощность, мВт
0,5	0,915
0,75	1,138
1,0	1,37
1,25	1,75
1,5	2,15
1,75	2,31
2,0	2,66

### Литература

1. Liu X. et al. A survey on gas sensing technology // *Sensors*. 2012. Vol. 12. Iss. 7. Pp. 9635–9665.
2. Stoev I. Kohl D. An integrated gas sensor on silicon substrate with sensitive  $\text{SnO}_x$  layer // *Sensors and Actuators B*. 1990. Vol. 2. Iss. 3. Pp. 233–236.
3. Васильев А.А., Олихов И.М., Самогачев Н.Н. Технология «нано-на-микро». Улучшение характеристик газовых сенсоров // *Электроника НТБ*. 2011. № 1 (00107). С. 36–44.
4. Moon E. et al. Semiconductor-type MEMS gas sensor for real-time environmental monitoring applications // *ETRI J*. 2013. Vol. 35. Iss. 4. Pp. 617–624.
5. Xia Z. et al. Mechanical properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2004. Vol. 6. Iss. 2. Pp. 131–139.
6. Gorokh G.G. et al. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. Iss. 4. Pp. 1771–1780.

7. Calavia R. et al. Fabrication of  $\text{WO}_3$ nanodot-based microsensors highly sensitive to hydrogen // Sensors and Actuators B: Chemical. 2010. Vol. 149. Iss. 2. Pp. 352–361.

8. Горох Г.Г. и др. Химические газовые сенсоры на подложках из анодного оксида алюминия // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 9. С. 45–51.

9. Реутская О.Г. и др. Газовая микросистема на подложке из пористого анодного оксида алюминия // Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. ст. 2014. Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2014. С. 138–145.

10. Белогуров Е.А. и др. Маломощный газовый сенсор на наноструктурированной диэлектрической мембране // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 6. (принята в печать).

11. Захлабаева А.И. Мембраны на основе нанопористого оксида алюминия для химических газовых сенсоров // Физикохимия и технология неорганических материалов: Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 16–19 сентября 2014 г. / ИМЕТ РАН; М. 2014. С. 207–209.

12. Горох Г.Г. и др. Пути снижения потребляемой мощности тонкопленочных химических сенсоров // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: КрыМиКо`2015: Материалы 25-й междунар. Крымской конференции. 2015. (принята в печать).



**МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ  
В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЗЕРНАХ  $Sr_2FeMoO_{6.8}$**

Ярмолич М. В.<sup>1</sup>, Каланда Н.А.<sup>1</sup>, Горох Г. Г.<sup>2</sup>, Лобановский Л.С.<sup>1</sup>,  
Желудкевич А.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-практический центр по материаловедению НАН  
Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail: jarmolich@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, e-mail: gorokh@bsuir.by

*Наноразмерные, однофазные порошки  $Sr_2FeMoO_{6.8}$  с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов  $Fe^{3+}/Mo^{5+}$  были синтезированы цитрат-гель-методом. Показано, что однородность микроструктуры и размер зерен наноразмерных порошков  $Sr_2FeMoO_{6.8}$  существенно зависит от состояния исходных реагентов, величин pH исходных растворов и режимов синтеза. Согласно данным намагниченностей, измеренных в ZFC и FC режимах, установлено, что магнитное состояние образцов коррелирует с их неоднородностью по размеру и формам зерен  $Sr_2FeMoO_{6.8}$ . Так, наличие низкоразмерных зерен сферической формы в нанопорошках  $Sr_2FeMoO_{6.8}$ , у которых обменные силы обеспечивают однородную намагниченность, способствует реализации суперпарамагнитного состояния в них, на что указывают температурные зависимости ZFC в низкотемпературной области при  $T=4,2-19$  К. Важным преимуществом данных порошков является возможность их дальнейшего применения в качестве электродов для твердооксидных топливных элементов (SOFC), осажденных электрофоретическим методом, а также для получения магниточувствительных структур на основе диэлектрических пористых матриц анодного оксида алюминия, заполненных нанодисперсным порошком ферромолибдата стронция.*

В половинчатых металлах  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  наблюдается многообразие магнитных состояний и физических свойств, которые обусловлены взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы [1–3]. Ферромагнитная структура формируется упорядочением спинов электронов железа и молибдена в ферромагнитных плоскостях Fe/Mo, пересекающихся под углом  $120^\circ$ . При отсутствии точечных дефектов, идеальная структура имеет длинноцепочечное сверхструктурное упорядочение (P) катионов  $-\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mo}^{5+}$  с высокими значениями величины  $M_S$ , приближающиеся к теоретическим значениям  $4 \mu_B$  на формульную единицу. Уменьшение  $M_S$  обусловлено наличием магнеструктурных дефектов (т.е. в данном случае ячейки кристаллической решетки Fe могут быть заняты Mo и наоборот) [4–6]. При этом наличие нульмерных дефектов в структуре  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  определяется, прежде всего, условиями синтеза и микроструктурой образцов. Так, на магнитные свойства двойного перовскита оказывает влияние размер и форма частиц, их морфология, взаимодействие частиц друг с другом. Известно, что уменьшение размера зерен способствует увеличению эффективного магнитного момента катиона, находящегося на поверхности зерна из-за его локализованного характера. В объеме зерна при наличии зонного магнетизма магнитный момент катиона делокализован, что сказывается на его более низких величинах намагниченности.

В связи с этим синтез двойного перовскита в различных условиях и тщательный анализ результатов измерений температурной и полевой намагниченности будет способствовать лучшему пониманию влияния микроструктуры и условий синтеза на процессы магнитного упорядочения в структуре двойного перовскита. Более глубокое изучение магнитного беспорядка на наноуровне позволит контролируемо управлять спиновым состоянием катионов железа, молибдена и соответственно физико-химическими свойствами  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$ , что приведет к большому интересу к двойным перовскитам с точки зрения их промышленных приложений. В этом случае решение проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для электронной техники, обусловленных, прежде всего, поисками надежных методов синтеза, позволят воспроизводимым образом

получать двойные перовскиты с требуемыми для микроэлектронной промышленности физико-химическими свойствами.

#### **Экспериментальная часть**

Наноразмерный порошок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  был синтезирован цитрат-гель-методом. Серии отжигаемых порошков были обозначены в зависимости от значения pH исходных растворов: pH=2 – (SFMO-2), pH=4 – (SFMO-4), pH=6 – (SFMO-6) и pH=9 – (SFMO-9).

Степень превращения ( $\alpha$ ) или долю прореагировавшего вещества, степень сверхструктурного упорядочения рассчитывали с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}$   $\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки  $60^\circ/\text{ч}$ . Микроструктура, морфология и элементный состав зерен отожженных порошков SFMO-2, 4, 6 и 9 исследовали методом сканирующей электронной микроскопии JEOLJSM-7000F (FESEM). Магнитные свойства образцов изучали на универсальной установке в температурном диапазоне 4,2 – 300 К при постоянном магнитном поле. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  измеряли при нагревании до  $T=800$  К с последующим охлаждением в температурном интервале  $T=800-77$  К в магнитном поле ( $B=0,86$  Тл), а также в предварительно охлажденных образцах от 300 до 4,2 К в магнитном поле (FC – field cooling) или без него (ZFC – zero field cooling) с последующим нагревом до 300 К в различных магнитных полях.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

При исследовании процессов фазовых превращений в порошках SFMO-(2, 4, 6 и 9) при их нагреве со скоростью  $\dot{\theta}=2$  град/мин обнаружено, что синтез твердого раствора ферромолибдата стронция протекает через ряд последовательно-параллельных химических реакций. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что порошки в процессе

их нагрева в интервале температур 770–1220 К являются многофазными с содержанием фаз  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При этом процентное содержание твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  увеличивается (рис. 1).

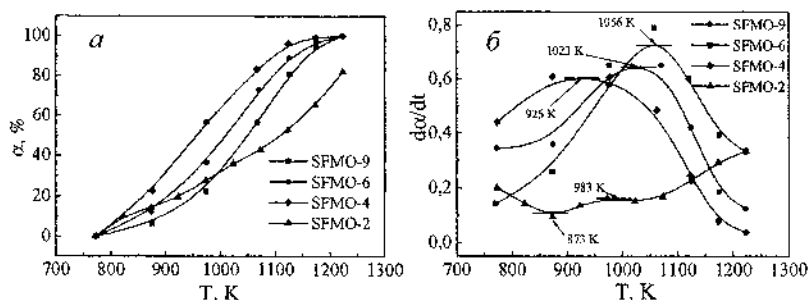


Рис. 1. Температурные зависимости степени превращения  $\alpha$  (а) и ее производной ( $d\alpha/dt$ ) (б) двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в порошках SFMO-(2, 4, 6 и 9)

Замечено, что первоначально при  $T \sim 770$  К для всех образцов SFMO-(4, 6 и 9) образуются соединения  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а для SFMO-2 появляются соединения  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$ . При  $T \sim 870$  К практически одновременно обнаружено возникновение рентгеновских рефлексов соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и значительное уменьшение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . С увеличением температуры в интервале 970–1070 К установлено интенсивное разложение соединений  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для всех образцов, тогда как  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  остаются вплоть до 1220 К для SFMO-6, 9 и SFMO-2, соответственно. При таких условиях синтеза быстрее всех однофазным становится образец SFMO-4, для которого размер зерен  $\langle d \rangle \sim 150\text{--}350$  нм.

Интерпретация полученных данных представляется следующим образом. Исходя из того, что синтез ферромolibдата стронция в стехиометрической смеси  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и различных рН протекает через ряд последовательно-параллельных стадий, то для исследуемых реакционных смесей SFMO-(2, 4, 6 и 9) общей закономерностью является переход от кинетического режима взаимодействия реагентов к диффузионному. При диффузионном режиме

протекания химических процессов происходит образование слоя продукта реакции, и его рост понижает кинетику фазообразования.

На основании полученных данных были оптимизированы режимы получения двойного перовскита. Согласно данным рентгенофазового анализа, только образцы SFMO-(4, 6 и 9) являются однофазными состава  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ , поэтому в дальнейшем образец SFMO-2 не рассматривался. Дополнительный отжиг SFMO-(4, 6 и 9) в восстановительной среде смеси газов  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  при  $T=1120 \text{ K}$  способствует десорбции кислорода с образованием анионных вакансий ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) в кристаллической решетке соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и увеличению значений сверхструктурного упорядочения (P) (рис. 2). Данная температура была выбрана в связи с тем, что при ней не наблюдалось увеличения размера зерен, и в то же время происходило изменение параметра P.

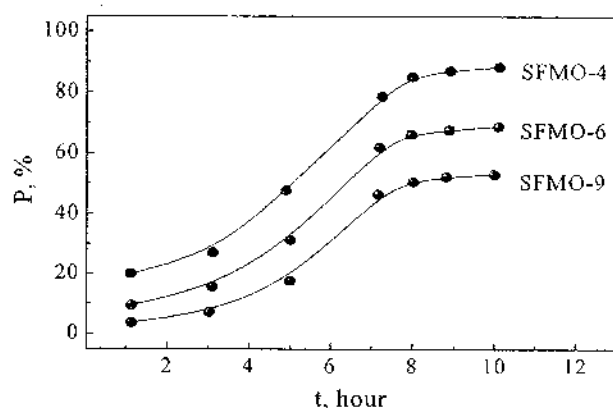


Рис. 2. Временная зависимость степени сверхструктурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  в порошках SFMO – (4, 6 и 9), отожженных в восстановительной среде смеси газов  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  при  $T= 1120\text{K}$

Уменьшение величины P приводит к перераспределению электронной плотности и переходу части катионов железа и молибдена в более низкоспиновые состояния  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и

$\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ , что в свою очередь уменьшает степень заселенности  $e_g$  орбиталей катионов железа [7–8]. Исходя из того, что в обменных взаимодействиях диамагнитный катион  $\text{Mo}^{6+}(4d^0)$  не участвует, а ионы  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  имеют магнитный момент меньший, чем ионы  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ , то формирование антипараллельного упорядочения происходит за счет только отрицательные обменные взаимодействия между ионами  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ . Кроме того, при увеличении ионов  $[\text{Fe}^{2+}]$  и возрастании концентрации антиструктурных дефектов  $[\text{Fe}]_{\text{Mo}}$  и  $[\text{Mo}]_{\text{Fe}}$  повышается вероятность образования кластеров типа  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$ . В этом случае катион  $\text{Fe}^{3+}$ , находящийся в узле  $\text{Mo}^{5+}$ , окружен катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , что приводит к реализации сверхобменного взаимодействия по механизму Крамерса–Андерсона. Появление обменных кластеров  $-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  и  $-\text{Mo}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$  с антипараллельным распределением спинов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  приводит к снижению суммарного магнитного момента, о чем свидетельствуют данные температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  (рис. 3). Присутствие в соединении антиферромагнитных кластеров снижает вероятность образования ферромагнитного упорядочения дальнего порядка, что приводит к разбиению крупных ферромагнитных доменов на более мелкие из-за стремления системы к минимуму свободной энергии, складывающейся из нескольких составляющих, как, например, магнитоэстетической, магнитоупругой, обменного взаимодействия и магнитной анизотропии. Так у порошка SFMO-4 тенденция изменения значений  $T_b$  на зависимостях  $M_{\text{ZFC}}=f(T)_{B=\text{const}}$  и  $M_{\text{FC}}=f(T)_{B=\text{const}}$  при росте величин индукции магнитного поля в сторону низких температур наиболее выражена, чем для SFMO-6, где  $T_b$  – температура блокировки, при которой замораживаются магнитные моменты у частиц максимального размера. Для порошка SFMO-9 значения  $T_b$  практически не изменялись ни при каких значениях индукции магнитного поля рис. 3.

Из полученных результатов по намагниченности можно утверждать о наличии большей магнитной неоднородности в отожженном порошке SFMO-9 с присутствием зерен и их конгломератов с высокой коэрцитивной силой, чем у отожженных порошков SFMO-(6, 4) (рис. 4). Это обусловлено тем, что на их

магнитные свойства оказывает влияние форма, размер зерен и степень сверхструктурного упорядочения катионов.

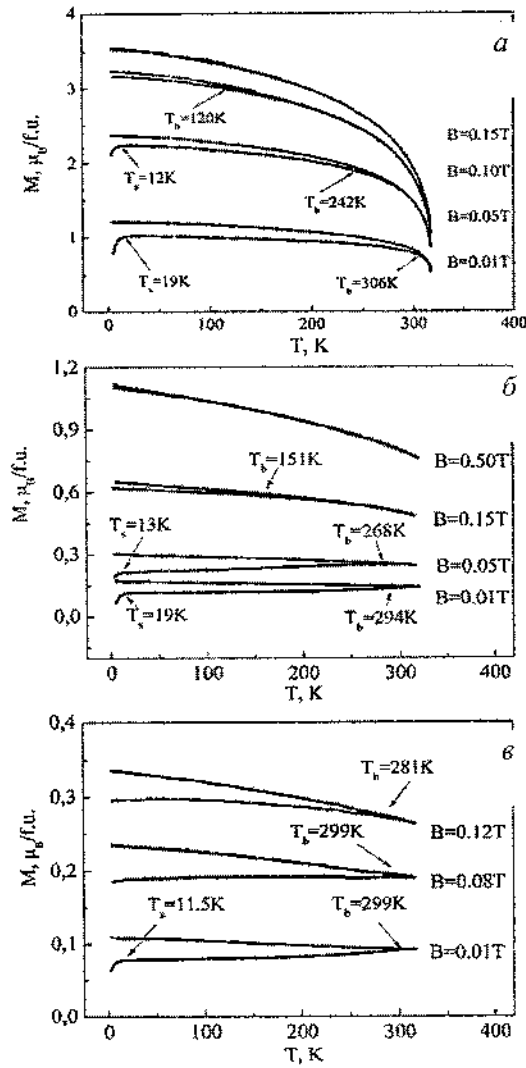


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченностей порошков SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) и SFMO-9 (в), измеренных в магнитных полях в ZFC и FC режимах

Кроме того, наличие низкоразмерных зерен сферической формы в отожженных порошках SFMO-9 и SFMO-6 и в большем количестве в SFMO-4, у которых обменные силы обеспечивают однородную намагниченность, может способствовать реализации суперпарамагнитного состояния в двойном перовските  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6,8}$ , на что указывают температурные зависимости ZFC в низкотемпературной области при 4,2–19 К, рис. 3.

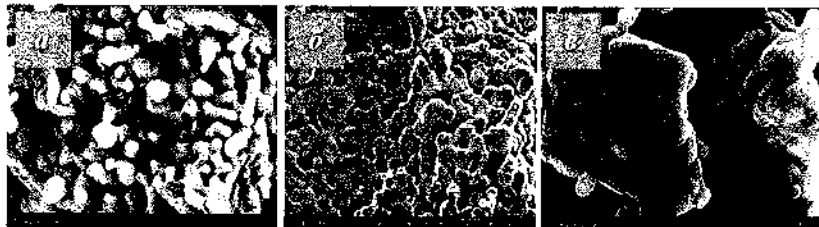


Рис. 4. Микроструктура порошков SFMO-4 (а), SFMO-6 (б) и SFMO-9 (в), отожженных в восстановительной среде смеси газов 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $T=850\text{K}$  в течение 10 ч

Так, при включении магнитного поля напряженностью  $B=0,01\text{ Тл}$  при  $T=4,2\text{ К}$  с последующим их нагревом до 19 К на зависимостях ZFC происходит резкое увеличение намагниченности образцов SFMO-(4, 6 и 9). Данное обстоятельство подтверждает наличие в материале магнитных областей с низкой коэрцитивной силой  $H_c \rightarrow 0$ , что, скорее всего, обусловлено небольшими размерами зерен с объемом ниже критического  $V < V_{\text{кр}}$ .

#### Выводы

На основании выше полученных результатов установлено, что синтез твердого раствора ферромолибдата стронция протекает через ряд последовательно-параллельных химических реакций с образованием сопутствующих фаз  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Однородность микроструктуры порошков  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6,8}$  существенно зависит от величин pH исходных растворов и значительно влияет на их магнитное состояние. Согласно данным намагниченностей ZFC и FC установлено, что магнитное состояние образцов коррелирует с их неоднородностью по размеру



и формам зерен  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , а при  $T=(4,2-19)\text{K}$  в порошках, существуют магнитные области с низкой коэрцитивной силой, что способствует реализации суперпарамагнитного состояния в них.

### Литература

1. Serrate D., De Teresa J.M., Ibarra M.R. Double perovskites with ferromagnetism above room // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. Vol. 19. Pp.1-86.
2. Hemery E. Magnetic and Transport Studies of Strongly Correlated Perovskite Ceramics, Ph. D. Thesis, Victoria University of Wellington (2007).
3. Suominen T. Magnetic perovskites  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ : synthesis, fabrication and characterization of nanosized powders and thin films, Ph. D. Thesis, University of Turku (2009).
4. Kalanda N., Demyanov S., Masselink W., Mogilatenko A., Chashnikova M., Sobolev N., Fedosenko O. Interplay between phase formation mechanisms and magnetism in the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  metal-oxide compound // *Cryst. Res. Technol.* 2011. Vol. 46 (5). Pp. 463-469.
5. Kalanda M., Suchanek G., Saad A.M., Demyanov S., Gerlach G. Influence of Oxygen Stoichiometry and Cation Ordering on Magnetoresistive Properties of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  // *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 636-637. Pp. 338-343.
6. Suominen T., Raittila J., Salminen T., Schliesier K., Lindén J., Paturi P. Magnetic properties of fine SFMO particles: Superparamagnetism // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 309 (2). Pp. 278-284.
7. Kalanda N.A., Kovalev L.V., Waerenborgh J.C., Soares M.R., Zheludkevich M.L., Yarmolich M.V., Sobolev N.A. Inhomogeneous magnetic state in the  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskite // *Science of Advanced Materials*. 2015. Vol.7. Pp. 446-454.
8. Cai T.-Y., Li Z.-Y. The effect of the itinerant spin-polarized carriers on magnetization in double-perovskite ferrimagnet  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. Vol. 16. Pp. 3737-3744.

**ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ  
СОСТАВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО АНОДНОГО  
ОКСИДА НИОБИЯ**

Плиговка А.Н.<sup>1</sup>, Лозовенко А.А.<sup>1</sup>, Горох Г.Г.<sup>1</sup>, Шилагарди Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, pligovkaandrei@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор, Монголия

*Методом электрохимического анодирования при напряжениях 100, 300 и 450 В через поры диаметром ~15 нм анодного оксида алюминия (АОА), методами Оже-электронной спектроскопии и рентгено-дифракционного анализа установлено, что наностолбики анодного оксида ниобия (АОН) состоят из смеси трех устойчивых модификаций оксидов ( $NbO$ ,  $NbO_2$  и  $Nb_2O_5$ ) с моноклинной, тетрагональной и орторомбической кристаллическими решетками, соотношение которых меняется в зависимости от условий термообработки.*

Оксиды вентильных металлов находят широкое применение в разных областях науки и техники. Особый интерес представляют наноструктурированные оксиды [1–4]. Существуют разные методы наноструктурирования пленок, одним из наиболее отработанных и простых является метод анодирования через маску нанопористого АОА. В последнее десятилетие ведется разностороннее изучение наноструктурированных оксидов вентильных металлов, проанодированных через маску АОА [1–3], среди которых важное место занимает АОН. Хотя ниобиевые столбиковые наноструктуры были впервые сформированы более десяти лет назад [4], данные о количественном и качественном анализе фазового состава и микроструктуры АОН появились только в недавних исследованиях [4, 5]. В частности, в работе [5] был представлен фазовый рентгенодифракционный анализ отожженных ниобиевых столбиковых наноструктур при температуре 550 °С в воздухе и вакууме. При этом анализ

модификации микроструктуры пленок в процессе изменения температуры, а также состава неотожжённых образцов не приводится. Тем не менее, для глубокого понимания состава и структуры, а также механизмов роста и образования наноструктурированного АОН, необходимо четко представлять, какие фазовые составляющие присутствуют в структуре и как они зависят от условий формирования и температуры отжига.

В данной работе было проведено исследование влияния напряжения анодирования ниобия через поры АОА и температуры отжига в вакууме на фазовый состав образующихся оксидов. Также было изучено процентное соотношение кислорода, ниобия в зависимости от толщины пленки наноструктурированного АОН.

#### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных образцов использовали кремниевые пластины диаметром 100 мм *n*-типа проводимости (4,5 Ом·см) с кристаллической ориентацией (100), на которые методом магнетронного распыления в вакууме были нанесены тонкопленочные системы Nb (снизу) – Al (200 нм - 1,5 мкм). Электрохимическое анодирование всех экспериментальных образцов проводили в потенциостатическом режиме при строго контролируемых температуре, концентрации электролита и напряжении. Типовая кинетика анодирования для двухслойной системы Al/Nb описана в работе [4]. Напряжение анодирования верхнего алюминия равнялось 37 В, что соответствует диаметру пор ~15 нм. Подслой ниобия анодировали через поры АОА до напряжений 100, 300 и 450 В. Анодирование ниобия до напряжения 300 В проводили в 1 % водном растворе  $H_2C_2O_4$ , а выше 300 В – в 0,5 М водном растворе  $H_3BO_3$ .

Подробно методика формирования наноструктурированных пленок АОН и кинетика анодирования подслоя ниобия через поры АОА описаны в работе [5]. После анодирования с поверхности образцов удаляли АОА в 50 % водном растворе  $H_3PO_4$  при температуре 50 °С. На рис. 1 представлены изображения экспериментальных образцов, полученные на скапирующем электронном микроскопе.

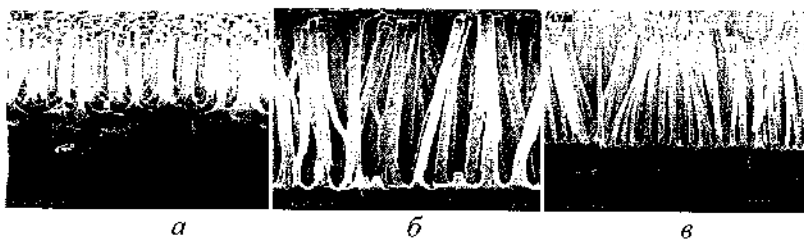


Рис. 1. Изображения сколов наноструктурированного анодного оксида ниобия, полученные на сканирующем электронном микроскопе: *а* – 100 В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; *б* – 300 В, 1%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; *в* – 450 В, 0,5 М  $\text{H}_3\text{VO}_3$

#### Оже-электронная спектроскопия

Для анализа соотношения Nb и O на разной глубине пленки АОН, сформированной при наибольшем из напряжений, 450 В, была проведена Оже-электронная спектроскопия. На рис. 2 представлен Оже-профиль и схематическое изображение структуры, поясняющее направление распыления ионного пучка. Наличие и концентрация Si позволило маркировать области анодной пленки и подложки. Из рис. 2 видно, что на начальном этапе распыления (верхушки столбиков) присутствуют O, Nb и Si в соотношениях: 7,7, 1,7 и 1. Предыдущие исследования показали [4, 5], что в верхушках ниобиевых столбиков Si присутствовать не может, либо его концентрация незначительна, и ей можно пренебречь, поэтому уровень 1 можно принимать за нулевую отметку. Таким образом, в первые секунды распыления концентрации O и Nb соответственно равны 6,7 и 0,7 из 9 относительных единиц, а концентрация кремния равна 0. При дальнейшем распылении концентрация кислорода уменьшается, а ниобия увеличивается, и примерно после 4,5 минут распыления они сравниваются. Как видно из поясняющего рисунка, данная точка соответствует переходу от столбикового оксида к сплошному. При дальнейшем распылении концентрация ниобия начинает увеличиваться, а кислорода уменьшаться. Примерно после 5,5 мин распыления относительная концентрация ниобия стала 5,2, а кислорода 1,2, что примерно соответствует соотношению 1 к 0,23. В работе [5] показано, что соотношения

кислорода и ниобия в сплошной металлической пленке составляет примерно 1 к 0,22. Также расчет высоты столбиков и толщины сплошной оксидной пленки АОН по графику из работы [2] позволяет говорить, что при достигнутом соотношении после 5,5 мин распыления начинается металлическая пленка, которая заканчивается на шестой минуте распыления и начинается кремниевая подложка.

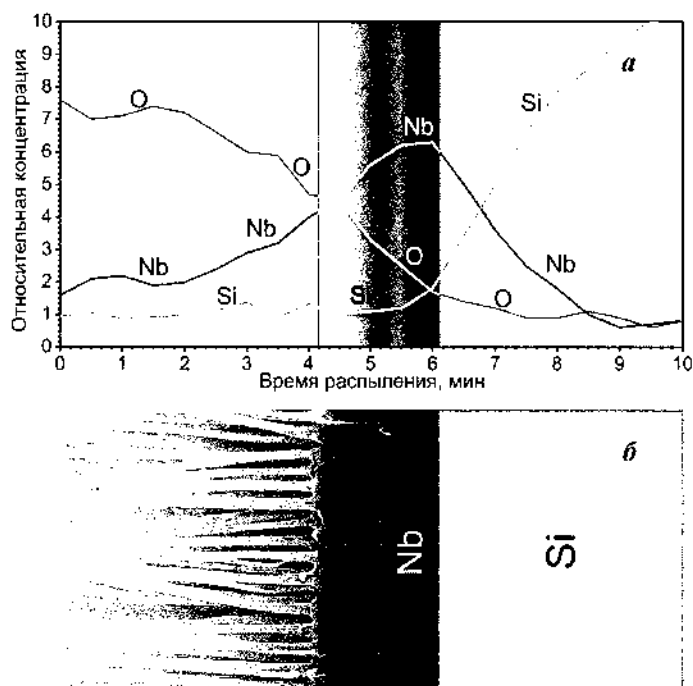


Рис. 2. Оже-профиль анодного оксида ниобия, сформированные при напряжении 450 В (а), изображение анодированной структуры, распыляемой в процессе измерений (б)

#### Рентгенодифракционный анализ

На рис. 3 изображена дифрактограмма образца, представляющего собой тонкую пленку ниобия ~200 нм, оставшуюся после удаления пленки алюминия, на кремниевой пластине. Несмотря на то, что большинство анализируемых

дифрактограмм регистрировались в диапазоне углов  $2\Theta$ , а именно  $20-65^\circ$ , дифрактограмма для данного образца представлена в широком диапазоне углов  $5-125^\circ$ . На дифрактограмме четко аппроксимируются дифракционные максимумы кремниевой подложки:  $33,2^\circ$ ,  $69,2^\circ$ ,  $75,5^\circ$ ,  $75,8^\circ$ ; и металлической пленки Nb:  $61,7^\circ$ ,  $69,3^\circ$ ,  $74,6^\circ$ . Никаких сторонних фаз в образце не присутствует.

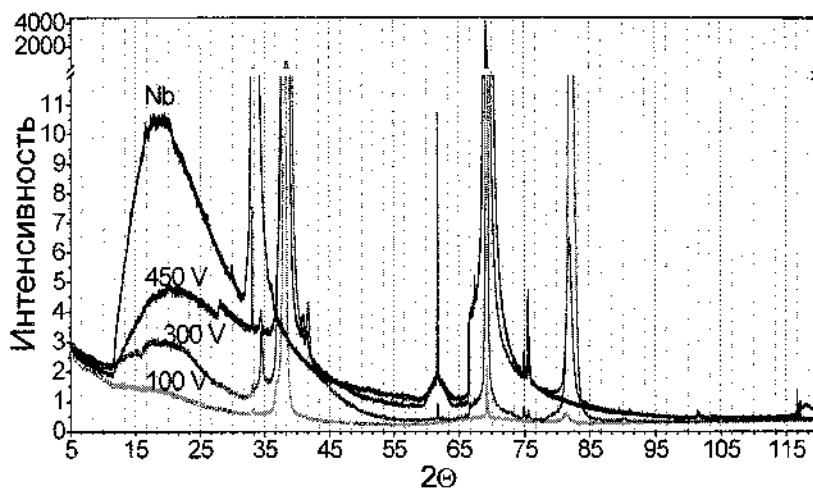


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы металлической пленки Nb и неотожженных образцов, сформированных при разных напряжениях анодирования

На дифрактограммах неотожженных образцов, полученных при разных напряжениях анодирования (рис. 3), присутствуют пики кремниевой пластины ( $69,1^\circ$ ,  $69,2^\circ$ ,  $69,3^\circ$ ,  $69,4^\circ$ ), металлического ниобия ( $38,1^\circ$ ,  $38,4^\circ$ ,  $69,3^\circ$ ,  $69,4^\circ$ ,  $82,2^\circ$ ) и оксидных фаз ниобия – NbO ( $36,8^\circ$ ,  $53,3^\circ$ ,  $61,7^\circ$ ), NbO<sub>2</sub> ( $33,1^\circ$ ,  $33,0^\circ$ ,  $37,0^\circ$ ,  $34,6^\circ$ ,  $66,7^\circ$ ), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $41,53^\circ$ ,  $40,7^\circ$ ,  $40,9^\circ$ ).

Установлено, что большинство оксидных фаз в представленном спектре обладают моноклинной кристаллической решеткой. Если оценивать их количество по интегральной площади пика, то вырисовывается следующая картина. Для большинства оксидных фаз характерно увеличение количества

вещества при увеличении напряжения анодирования, что легко объясняется увеличением объема окисленной металлической пленки ниобия и перенапряженностью поля в столбиковой наноструктуре, которое приводит к перераспределению кислорода и образованию дополнительных оксидных фаз. Однако некоторые пики выбиваются из этого правила, например, пики на углах  $34,6^\circ$  и  $41,7^\circ$ , которые соответствуют оксидным фазам  $NbO_2$  и  $Nb_2O_5$ , соответственно не идентифицируются у образцов 100 В, отличаются максимальной интегральной интенсивностью у образцов 300 В и падением интенсивности у образцов 400 В. Данная особенность может быть связана с перераспределением кислорода, которое приводит к распаду одной фазы и образованию другой вследствие повышения напряжения анодирования. При этом можно предположить, что у образцов с напряжением 100 В объем оксидных фаз в целом небольшой, а три самых больших пика на углах  $2\Theta - 38,6^\circ$  и  $82^\circ$  – отвечают за кремний и металлический ниобий.

На рис. 4 представлены дифрактограммы для образцов, сформированных при напряжениях 100 В, и отожженных в вакууме при температурах 200, 400, 600, 800, 1000 С. Для всех дифрактограмм характерны следующие особенности. На спектрах при температуре 600 С пропадают пики ( $38,44^\circ$ ,  $69,38^\circ$ ,  $82,28^\circ$ ) характерные для металлического ниобия. Данную особенность можно объяснить тем, что при повышении температуры оксидные группы начинают распадаться и весь кислород, находящийся в приграничном оксидном слое, начинает проникать в металлическую пленку ниобия и ее окислять с образованием оксидной фазы  $NbO$  [2]. Данный процесс продолжается до тех пор, пока вся металлическая пленка не окислится полностью. Также кислород может быть и в самой металлической пленке, он мог там появиться в результате магнетронного напыления [5]. Как показано в работе [5], металлический ниобий при температуре  $550^\circ\text{C}$  в образце еще присутствует. Следовательно, полное термическое окисление ниобия происходит в диапазоне температур  $550\text{--}600^\circ\text{C}$ . Интегральная интенсивность пика, характерного для металлического ниобия, наибольшая при температуре  $200^\circ\text{C}$ , при  $400^\circ\text{C}$  она уменьшается и полностью исчезает на  $600^\circ\text{C}$ .

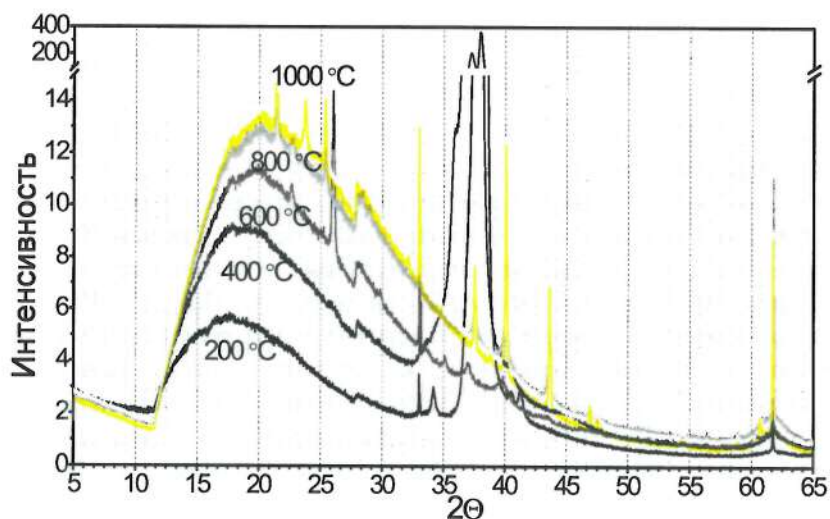


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы пленок анодного оксида Nb, сформированных при напряжении 100 В и отожжённых в вакууме при разных температурах

Для всех образцов характерно появление дисилицида ниобия после температуры вакуумного отжига 800 °С. Это можно объяснить некоторым количеством  $\text{NbSi}_2$ , образующимся на границе раздела кремниевая подложка/ниобий под воздействием высокой температуры и особого сочетания экспериментальных условий – хорошая адгезия ниобия к кремнию, наличие свободного кислорода и др. В литературе [6] описаны примеры, когда для синтеза дисилицида требуется температура 1200–1500 °С, что значительно выше температуры отжига в представленной работе. Возможно, это связано с особым сочетанием экспериментальных условий, которое и позволяет практически в два раза понизить температуру формирования дисилицида. Так, например, в работе [7] описан метод получения дисилицида ниобия через механическое воздействие на смесь  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Al и Si без высокотемпературного отжига.



### Заключение

Проведен анализ фазового и количественного состава наноструктурированного АОН и влияния на него условий формирования и термического отжига. Установлено, что наностолбики АОН состоят из смеси трех устойчивых модификаций оксидов ( $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) с моноклинной, орторомбической и тетрагональными кристаллическими решетками. Показано появление дисилицида ниобия при относительно невысоких температурах вакуумного отжига, что может быть объяснено особым сочетанием экспериментальных условий.

Полученные данные позволяют установить корреляцию между условиями формирования, структурой и свойствами наноструктурированного АОН, и могут быть использованы для моделирования выходных характеристик наноструктурированного материала на основе наностолбиков из оксида ниобия. Данные о кристаллической структуре ниобиевых столбиков важны с точки зрения электропроводности и стабильности их электрофизических свойств во времени.

### Литература

1. Mozalev A., Smith A.J., Borodin S., Plihaika A., Hassel A.W., Sakairi M., Takahashi H. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 935–945.
2. Плиговка А.Н., Горох Г.Г. Особенности ионопереноса при анодировании ниобия через поры анодного оксида алюминия // *Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. научн. ст. Минск, 2014. С. 310–319.*
3. Vázquez R. M., Mozalev A., Calavia R., Gispert-Guirado F., Vilanova X., Habazaki H., Llobet E. Gas sensing properties of the nanostructured anodic Zr-W oxide film // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 204. P. 588–595.
4. Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. P. 3155–3170.

5. Mozalev A., Vázquez R. M., Bittencourt C., Cossement D., Gispert-Guirado F., Llobet E., Habazaki H. Formation–structure–properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers // *Journal of Materials Chemistry*. 2014. Vol. 2. №. 24. Pp. 4847–4860.

6. Ukegawa M., Yamauchi A., Kobayashi A., Kurokawa K. Interfacial reactions in Nb/NbSi<sub>2</sub> and Nb/NbSi<sub>2</sub>-B systems // *Vacuum*. 2008. Vol. 83. №. 1. Pp. 157–160.

7. Yazdani Z., Karimzadeh F., Abbasi M. H. Formation mechanism of NbSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite subject to mechanical alloying // *Advanced Powder Technology*. 2014. Vol. 25. №. 4. Pp. 1357–1361.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ  
ДАВЛЕНИЕМ НА СВОЙСТВА МИКРО-  
И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ SiC**

Урбанович В.С.<sup>1</sup>, Klimczyk P.<sup>2</sup>, Jaworska L.<sup>2</sup>, Matovic B.<sup>3</sup>,  
Boskovic S.<sup>3</sup>, Нисс В.С.<sup>4</sup>, Судник Л.В.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>НО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт прикладного машиностроения и технологии,  
г. Краков, Польша

<sup>3</sup>Институт ядерных исследований «Vinsa», г. Белград, Сербия

<sup>4</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь

<sup>5</sup>ОХП НИИ импульсных процессов с опытным производством,  
г. Минск, Беларусь

*Определены технологические условия спекания карбида кремния под высоким давлением, обеспечивающие образование наиболее однородной микроструктуры и более высокой твердости.*

Керамика на основе карбида кремния обладает высокой механической прочностью при высоких температурах и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, высоким сопротивлением к окислению при температурах до 1500 °С, высокой химической инертностью, коррозионной стойкостью, высокой твердостью и теплопроводностью [1]. Наиболее плотные керамические материалы на его основе можно получать горячим прессованием порошка SiC с использованием связок и активирующих добавок [2], электроразрядным спеканием [3], или спеканием под высоким давлением без добавок [4].

В последние годы значительно возрос интерес к нанокристаллическим керамическим материалами и методам их получения, что связано с ожиданием их более высоких физико-механических характеристик и термостабильности. Поэтому нанокристаллические материалы на основе карбида кремния представляют большой интерес. К наиболее перспективным методам получения нанокристаллических керамических материалов на основе тугоплавких соединений относятся высокоэнергетические методы консолидации. Одним из таких методов является спекание при высоких давлениях [5]. Эффективность использования высоких давлений для получения высокотвердых нанокристаллических материалов была показана ранее одним из авторов на примере нитрида титана [6]. Для карбида кремния такая возможность недостаточно изучена. Поэтому исследование влияния параметров спекания при высоких давлениях на структуру и физико-механические характеристики карбида кремния является актуальным и представляет большой практический интерес.

В качестве исходных использовались порошки карбида кремния различной зернистости: субмикронный  $\alpha$ -SiC (Goodfellow, UK) с размером частиц 0,1–1 мкм, микропорошок карбида кремния зернистостью F1000 («Бокситогорский глиноземный завод», Россия) с размером частиц 5–7 мкм, а также их смеси с добавкой 50 vol.% монодисперсного нанопорошка  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE 10, Japan) с размером частиц около 150 нм (рис. 1).

Спекание проводилось в устройстве высокого давления типа «наковальня с углублениями» [7] при давлении 4 ГПа и температурах 1500–2000°C. Время спекания составляло 60 с. После механической обработки спеченных образцов исследованы их микроструктура, плотность и микротвердость по Виккерсу в зависимости от температуры спекания. Микротвердость измерялись на приборе МНТ-240 LECO при нагрузке 2 Н.

Установлено, что изменение плотности образцов из указанных порошков карбида кремния с увеличением температуры спекания немонотонное (рис. 2, а). Более высокой плотностью обладают образцы, полученные из микропорошка SiC, что обусловлено особенностями поведения крупных частиц этого порошка при сжатии под высоким давлением – их дроблением и пластической

деформацией под действием сдвиговых напряжений. Достижение максимальной величины уплотнения 98,5% ( $3,16 \text{ г/см}^3$ ) этих образцов происходит при более низкой температуре спекания  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ , чем для более дисперсного субмикро SiC.

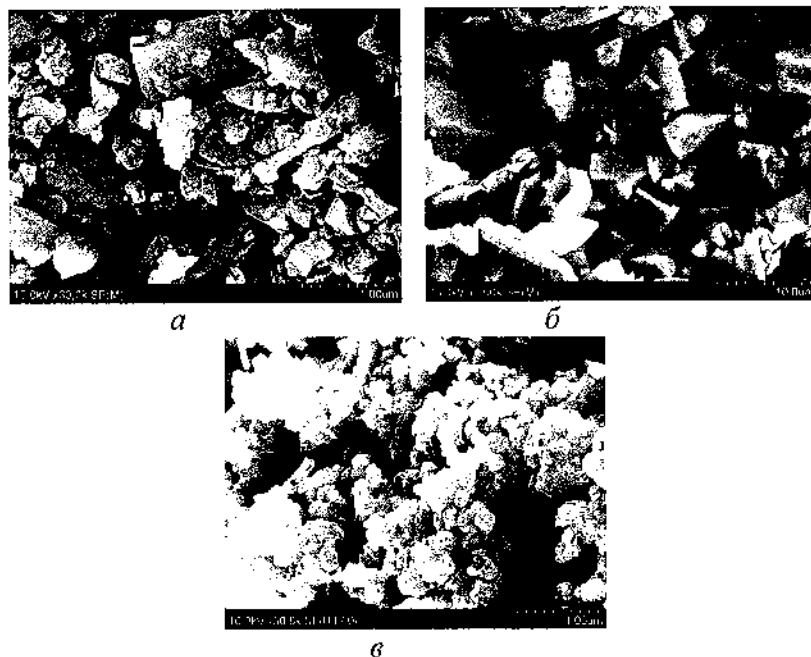


Рис. 1. Микроструктура исходных порошков SiC:  
*a* – субмикро-SiC (Goodfellow); *б* – микро-SiC  
(Бокситогорск); *в* – субмикро-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE 10)

Также установлено, что плотность композитов SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ниже, чем образцов SiC при всех температурах спекания. При этом плотность композита микро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> выше, чем субмикро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что также обусловлено дроблением и пластической деформацией крупных частиц микропорошка SiC при сжатии под высоким давлением.

В диапазоне температур спекания до  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  большей микротвердостью (19–22 ГПа) обладают образцы из микро-SiC за счет большей величины их плотности (рис. 2, *б*). Однако при

более высоких температурах спекания, наоборот, более высокую микротвердость (~24 ГПа) имеют образцы из субмикро-SiC, по-видимому, за счет меньшего размера зерна и более однородной микроструктуры (рис. 3, а, б).

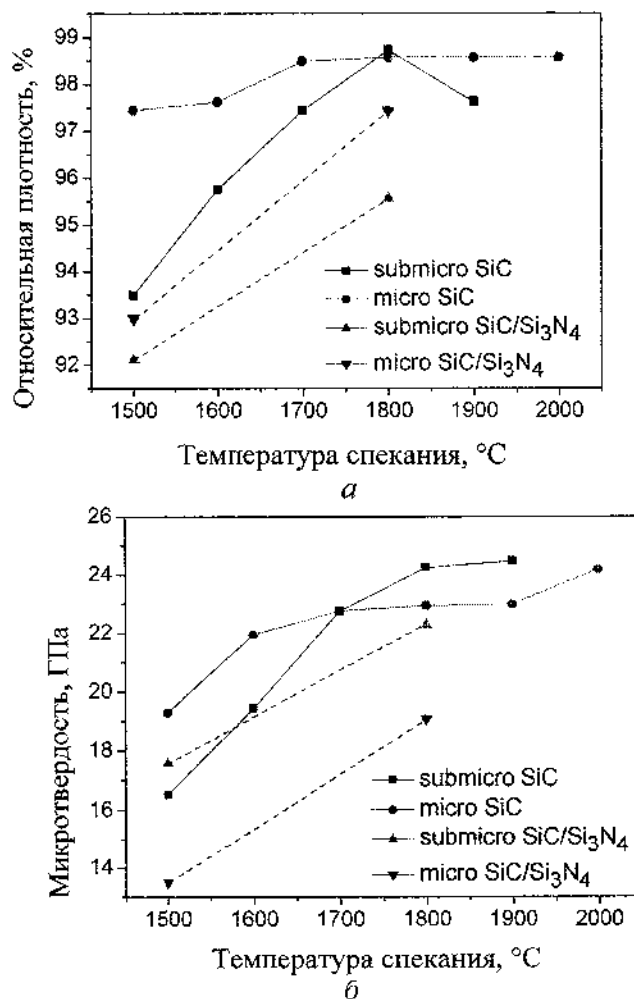
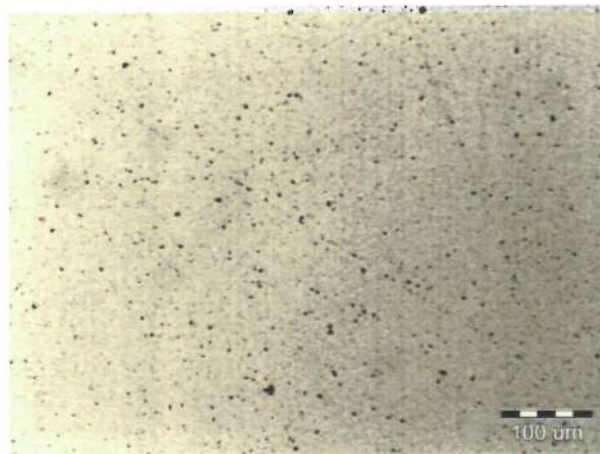


Рис. 2. Зависимость относительной плотности (а) и микротвердости (б) керамических образцов от температуры спекания



*a*



*б*

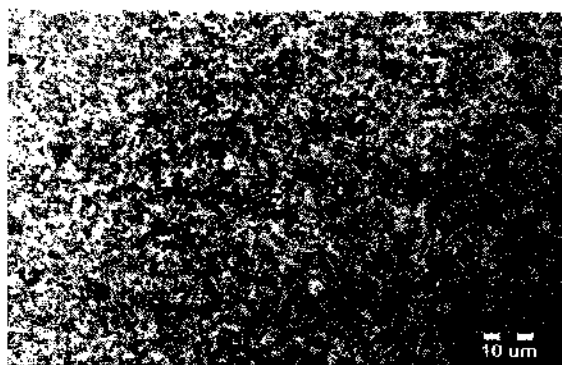
Рис. 3. Микроструктура образцов карбида кремния: *a* – микро-SiC (F1000),  $T_{\text{сн}}=2000$  °C; *б* – субмикро-SiC (GW),  $T_{\text{сн}}=1900$  °C

Как следует из рис. 2, микротвердость композита субмикро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> выше, чем композита микро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, хотя плотность его меньше, что обусловлено более однородной структурой и меньшим размером зерна SiC (рис. 4). Это может свидетельствовать о преобладающем влиянии микроструктуры

композита на его микротвердость по сравнению с плотностью, а также может быть связано с более высоким уровнем микронапряжений.



*a*



*b*

Рис. 4. Микроструктура композитов микро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*a*) и субмикро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (*b*).  
T<sub>сж</sub>=1800°C

Анализ микроструктуры композита микро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 4) показывает, что размеры частиц карбидной фазы практически соответствуют размерам частиц исходного микропорошка карбида кремния. Это свидетельствует о том, что при сжатии композита SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> под высоким давлением дробления крупных частиц порошка SiC не происходит.



Таким образом, при спекании под высоким давлением наиболее однородной микроструктурой и более высокой твердостью обладают образцы из более дисперсного субмикронного порошка карбида кремния (до 24 ГПа) и композита субмикро-SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (до 22 ГПа).

### Литература

1. Gnesin G.G. Silicon carbide materials. Moscow: Metallurgiya, 1977. – 216 p.
2. Cheong D., Kim J., Kang S.-J. // Journal of the European Ceramic Society, 2002. Vol. 22. Pp. 1321–1327.
3. Lomello F., Bonnefont G., Leconte Y., Herlin-Boime N., Fantozzi G. // Journal of the European Ceramic Society, 2012. Vol. 32. Pp. 633–641.
4. Mao-lin X., De-li L., Xiao-bin X., Bang-yi L., Chand'an C., Wei-yuan L. // Fusion Engineering and Design. 2010. Vol. 85. Pp. 964–968.
5. Andrievski R.A. // Successes of Chemistry. 1994. Vol. 63. Pp. 431–448.
6. Andrievski R.A., Urbanovich V.S., Kobelev N.P., Kuchinski V.M. // Fourth Euro Ceramics, Basic Sciences. 1995. Vol. 4. Pp. 307–312.
7. Turbinski S.S., Urbanovich V.S., Antonovich V.A. // Review on Advanced Materials Science. 2009. Vol. 20. Pp. 136–142.

**МАГНИТОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КАМЕННЫХ УГЛЕЙ НИЗКОЙ СТЕПЕНИ  
МЕТАМОРФИЗМА**

Шилагарди Г.<sup>1</sup>, Фролков Г.Д.<sup>2</sup>,  
Адашкевич С.В.<sup>3</sup>, Лапчук Н.М.<sup>3</sup>, Стельмах В.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Монгольский Национальный университет,  
г. Улан-Батор, Монголия

<sup>2</sup>Шахтинский филиал Восточного института по безопасности  
работ в горной промышленности, г. Шахты, Россия

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет,  
г. Минск, Беларусь

*Подтверждена гипотеза о природе ускоренного метаморфизма приповерхностных образцов бурого угля при их выдержке в условиях изменений параметров окружающей среды. Ускоренный метаморфизм исходной углеводородной фазы бурого угля приводит к удалению водородсодержащих групп, повышению локальной концентрации углеродной фазы, что способствует образованию особо стабильной фазы с sp<sup>2</sup>-гибридизацией.*

Природный каменный уголь, сформировавшийся в процессе естественного метаморфизма, проявляется в большом многообразии вариантов физико-химических структур, полезные свойства которых используются не в полной мере.

Пиролиз полисахаридов в определенной мере является аналогом природного метаморфизма и привлекает внимание как один из способов получения биотоплива и продуктов, ценных для химической промышленности. Аналогия между процессами природного метаморфизма и пиролизом углеродсодержащих веществ в принципе позволяет создать научную основу для решения актуальных проблем установления механизмов опасных газодинамических явлений, проявляющихся при добыче каменных углей различных степеней метаморфизма, а также повысить

эффективность технологии промышленного разложения углеродсодержащего сырья для целей металлургической, химической промышленности, экологии и энергетики [1].

Для решения указанных научных и практических задач метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является весьма эффективным, поскольку для углеродных и углеводородных структур характерно наличие высоких концентраций неспаренных электронов, локализованных у углеродсодержащих центров и имеющих, как правило, оптимальные для регистрации сигналов ЭПР времена спин-решеточной релаксации. Дополнение метода ЭПР методиками, основанными на так называемом «кислородном эффекте», и способами, заимствованными из технологии пиролиза, еще больше расширяет возможности ЭПР-диагностики для установления свойств и вида углеводородных структур.

В работе исследовались методом ЭПР угли низкой степени метаморфизма из месторождения Нарийп-Сухайт и Бага-Нуур (Монголия). Для повышения достоверности установления особенностей физико-химической структуры таких углей измерения ЭПР и термическая обработка проводились не только в измельченном материале, как рекомендуется отраслевым стандартом ЭПР-диагностики углей, но и на одном и том же свежеприготовленном монолитном образце размером около  $16 \text{ мм}^3$ . Был использован модифицированный спектрометр ЭПР SE/X-2543 фирмы RadioPAN, сопряженный с персональным компьютером, снабженный гомодинным блоком СВЧ с прецизионным измерителем СВЧ и фазовращателем. В качестве калибровочного образца применялся монокристалл рубина, специально сориентированный и закрепленный на торцевой стенке измерительного резонатора так, чтобы его калибровочный сигнал не вносил искажений при регистрации сигнала ЭПР исследуемого образца [2].

Измерения выполнены в идентичных условиях при ВЧ модуляции магнитного поля  $100 \text{ кГц}$  с амплитудой  $1 \text{ Гс}$ , постоянной времени регистрации спектра  $1 \text{ с}$ , временем регистрации спектра  $8 \text{ мин}$ , коэффициентом усиления усилителя с синхронным детектором  $G=0,5 \cdot 10^4$ , что обеспечивало возможность

корректного сопоставления спектров в виде традиционной первой производной сигнала ЭПР.

При диагностике ЭПР использовался метод измерений сигналов образца в ампуле как заполненной воздухом (т.е., в присутствии парамагнитного молекулярного кислорода), так и в бескислородной среде (в откачанной от воздуха ампуле). Термообработка образца (ТО) при температурах 200 °С и 400 °С проводилась в измерительной ампуле в течение 20 мин при одновременном вакуумировании.

Результаты измерений спектров ЭПР образца угля на различных стадиях термообработки в вакууме при условии регистрации сигналов в среде атмосферного кислорода и в вакууме показаны на рис. 1–4.

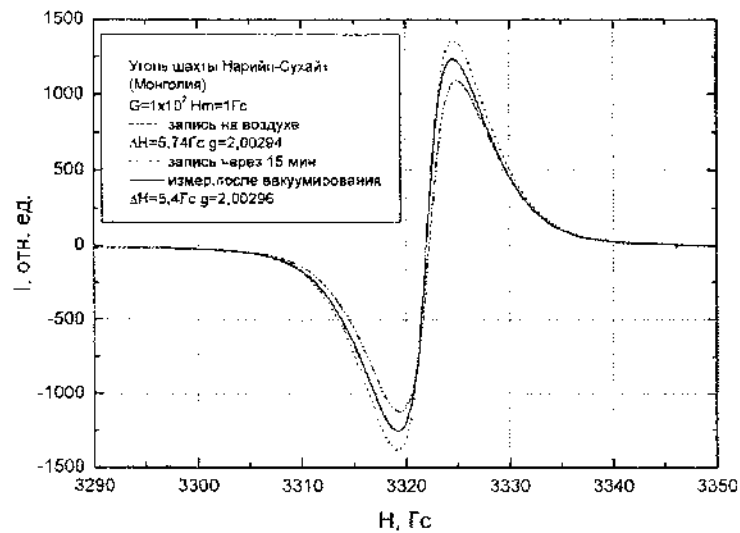


Рис. 1. Спектры ЭПР исходного образца каменного угля низкой степени метаморфизма

На рис. 1 спектр ЭПР в виде одиночной линии со значением  $g$ -фактора 2,00294 и шириной  $\Delta H=5,74$  Гс характерен для углей низких степеней метаморфизма с неспаренными электронами в составе алифатических углеводородных фрагментов [1].

Рис. 1 иллюстрирует также эффект изменения на 25% интенсивности сигнала ЭПР свежеприготовленного образца угля вследствие удаления летучих форм углеводородов из открывшихся пор образца, связанных с ароматическими углеродными фрагментами.

Из рис. 1 следует и более сложное изменение интенсивности сигнала ЭПР в монолитном образце угля как вследствие дегазации летучих форм углеводородов из открытых пор в атмосферу с последующей их заменой в открытых порах атмосферным молекулярным кислородом, так и изменение сигнала ЭПР при более интенсивном удалении газов из пор при откачке ампулы с образцом [3].

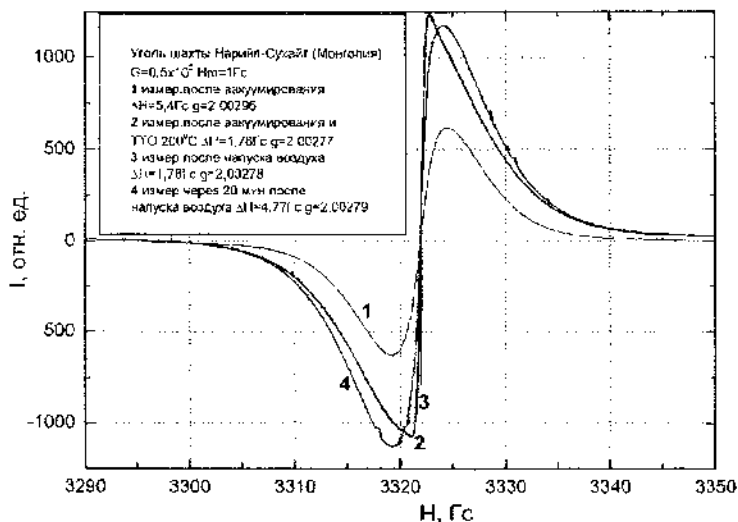


Рис. 2. Спектры ЭПР каменного угля в сопоставлении с сигналом исходного образца и после его термообработки при 200 °С в течение 20 мин в вакууме

Характерным параметром, иллюстрирующим проявление «кислородного эффекта» в углеродных структурах вследствие спин-спинового взаимодействия между парамагнитными центрами с существенно различающимися временами релаксации, является

параметр ширины линии [3]. Действительно, ширина линии спектра ЭПР в данном случае при удалении молекул кислорода из открытых пор угля при откачке уменьшилась с 5,74 Гс до 5,4 Гс.

Рис. 2 демонстрирует изменение формы, ширины и интенсивности сигнала ЭПР исходного образца угля при его термообработке в вакууме в течение 20 мин при 200 °С. Видно, что интенсивность сигнала после термообработки увеличилась в 2 раза, ширина линии уменьшилась от значения 5,4 Гс в исходном образце до 1,76 Гс после ТО, а эффективное значение g-фактора изменилось от 2,00296 до 2,00277.

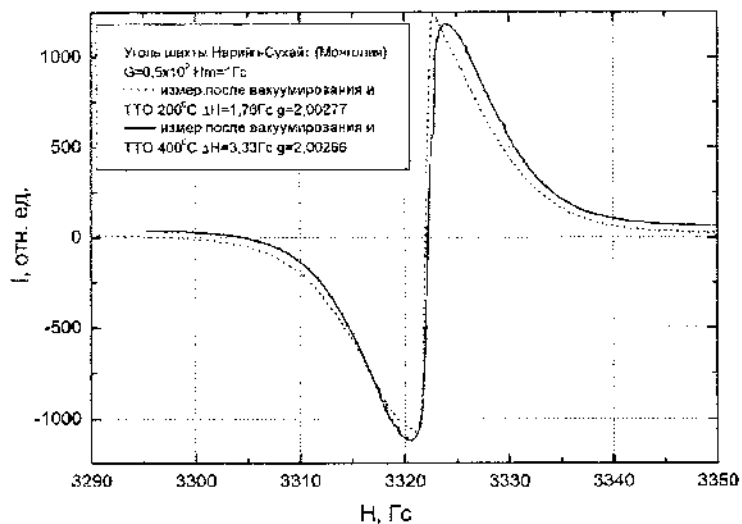


Рис. 3. Сопоставление спектров ЭПР образца каменного угля после его термообработки в вакууме (20 мин) при 200 °С и 400 °С

Анализ формы спектральной линии образца после ТО 200 °С показывает, что она является суперпозицией двух спектральных линий от двух типов парамагнитных центров с  $g=2,0027$  и  $g=2,003$ , характерных для неспаренных электронов ароматической формы углерода и алифатической (углеводородной) формы.

Из рис. 2 следует, что уже при сравнительно невысоких ТО 200 °С формируются кластеры ароматических форм углерода,

очевидно, вследствие отщепления алифатических углеводородных фрагментов, слабосвязанных с ароматическими фрагментами, находящимися на поверхности открытых пор материала образца. Понятно, что такие ароматические фрагменты содержат неспаренные электроны, наиболее подверженные влиянию «кислородного эффекта», что и подтверждается экспериментально (рис. 2). Следует обратить внимание на то, что вывод о возможности отщепления алифатических углеводородных фрагментов от твердофазных структур каменного угля при сравнительно низкоэнергетических воздействиях согласуется и поддерживает механохимическую концепцию опасного газодинамического явления – внезапного выброса угля и газа, проявляющегося в углях средней степени метаморфизма, развиваемую в работах Г.Д. Фролкова [4]. В концепции механохимической деструкции углей при внезапном выбросе угля и газа подчеркивается превалирующая роль не физически сорбированного метана в пористой структуре углей, а роль процессов цепной реакции отделения углеводородной газовой фазы от ароматической фазы на атомно-молекулярном уровне [4, 5], т.е. физико-химической деструкции изначально твердой фазы угля.

На рис. 3 сопоставлены спектры ЭПР исследуемого образца, измеренные в идентичных условиях (при удалении атмосферного кислорода) после проведения термообработки в вакууме при 200 °С и 400 °С. Существенным и необычным, на первый взгляд, является то, что в результате термообработки при T=400 °С ширина спектральной линии парамагнитных центров увеличивается до 3,3 Гс от значения 1,76 Гс, характерной для ТО 200 °С. При этом значение g-фактора уменьшается от значения 2,00277 при T=200 °С до 2,00266 при T=400 °С, а интенсивность сигнала практически не изменяется. Форма сигнала ЭПР в образце после термообработки при 400 °С приобретает более симметричный вид (в отличие от линии после ТТО 200 °С) и является лоренцевой.

Наиболее вероятно, что такие изменения в сигналах ЭПР связаны с радикальным упрощением структуры углей низкой степени метаморфизма [1] при высоких температурах термообработки в вакууме вследствие отщепления не только

слабосвязанных алифатических фрагментов в окрестностях открытых пор, но и с пиролитическим отщеплением сильносвязанных с ароматическими фрагментами алифатических групп [6]. Этот процесс сопровождается разрушением физической структуры угля, соединением закрытых пор с открытыми, увеличением пористости и появлением системы неспаренных электронов в неоднородной по структуре углеродной матрице. Это приводит как к неоднородному уширению линии ЭПР, так и к спин-спиновому взаимодействию парамагнитных центров углеродной матрицы с существенно различающимися временами релаксации, аналогично «кислородному эффекту» [3].

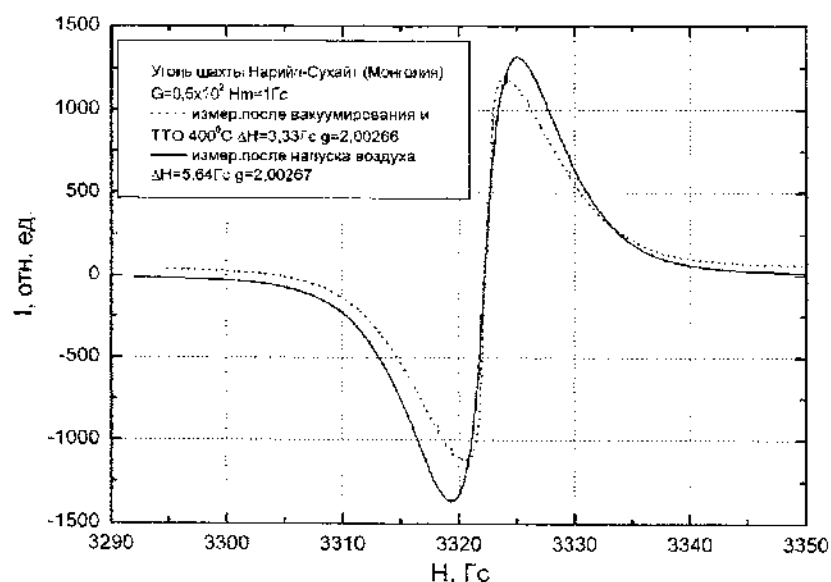


Рис. 4. Аномальный «кислородный эффект» в образце каменного угля после его термообработки в вакууме при 400 °С

Дополнительным доказательством факта высокотемпературного (400 °С) пиролитического отщепления алифатических фрагментов более сложного химического состава является



появление вязкого конденсата пиролитических газов на холодных стенках ампулы с исследуемым образцом.

Рис. 4 подтверждает структурную неоднородность углеродной матрицы термообработанного при ТО 400 °С угля низкой степени метаморфизма. Из спектров рис. 4 видно необычное проявление кислородного эффекта в разупорядоченной углеродной матрице – увеличение ширины спектральной линии от значения  $\Delta H=3,33$  Гс до  $\Delta H=5,64$  Гс с одновременным увеличением интенсивности сигнала ЭПР.

Таким образом, методом ЭПР в каменном угле низкой степени метаморфизма из месторождения Нарийп-Сухайт (Монголия) обнаружено преобразование системы неспаренных электронов в исходной превалирующей углеводородной фазе в смешанную систему неспаренных электронов, формирующихся при низкотемпературной термообработке в ампуле (200 °С) в ароматических фрагментах, в зоне открытых превалирующих пор углеводородной матрицы.

При термообработке угля при 400 °С в результате пиролитической деструкции превалирующей углеводородной структуры и отщепления от ароматических фрагментов более сложных алифатических формируется макроскопически неоднородная углеродная структура с системой неспаренных электронов, с существенно различающейся степенью их локализации в кластерах из разнотипных ароматических фрагментов. Отщепленные алифатические фрагменты в результате вакуумирования удаляются из горячей пористой среды и частично конденсируются на холодных частях ампулы.

«Кислородный эффект», диагностируемый методом ЭПР, в анализируемой углеродсодержащей среде на всех стадиях термообработки имеет особенности, связанные с явлением конкуренции в пористой среде газовых потоков вследствие пиролитического разложения каменного угля и потока молекулярного кислорода из воздуха.

Полученные результаты уточняют концепцию механохимической деструкции каменных углей средних степеней метаморфизма при внезапных выбросах угля и газа [4], а также могут использоваться в диагностике технологии получения новых

сорбционно-активных материалов и диагностике особенностей пиролитических процессов при получении биотоплива.

Необходимо отметить, что термическая деструкция твердых топлив включает необратимые процессы разложения их органической массы с образованием пирогенетической воды, смолистых продуктов, газа и твердого остатка. Температура начала деструкции органической массы зависит от состава и структурных особенностей твердых топлив. Как правило, она увеличивается с увеличением содержания в них углерода. Деструкция углей при нагревании начинается с разрыва наиболее слабых химических связей. Повышение энергии молекул при увеличении температуры угля приводит к разрыву одной или нескольких химических связей, в результате чего образуются продукты термодеструкции различного агрегатного состояния [7].

Как отмечалось ранее, проводились также измерения свойств образцов бурого угля методом ЭПР и растровой электронной микроскопии. Бурый уголь из Монголии (месторождение Бага-Нуур) поставлен в герметичной упаковке в виде монолитных кусков, от которых непосредственно перед измерениями откалывались образцы с размерами  $2,5 \times 2,5 \times 2,5$  мм<sup>3</sup>.

Обнаружено, что в исходных образцах, как видно из рис. 5, присутствует сигнал ЭПР с  $g$ -фактором 2,0036;  $\Delta H_{pp} = 0,81$  мТл.

В процессе термообработки образцов в вакууме до  $T = 125$  °С ступенями по 15 мин и 50 °С в спектре ЭПР, как видно из рис. 6, кроме присутствующей углеводородной компоненты, появилась дополнительная линия с  $g = 3,9$  и шириной линии  $\Delta H_{pp} = 22,8$  мТл.

При дальнейшей термообработке образцов в вакууме до  $T = 575$  °С ступенями по 15 мин и 50 °С в результате изменения углеводородной структуры бурого угля сигнал магнитного резонанса, как видно из рис. 7, с  $g = 3,9$  не был зарегистрирован.

Вместе с тем при данной температуре термообработки появляется дополнительный сигнал с  $g = 2,1$  и  $\Delta H_{pp} = 25,0$  мТл, интенсивность которого достигала максимального значения при измерениях ЭПР в вакууме, и резко уменьшалась при напуске воздуха. Интенсивность углеводородного сигнала ЭПР с  $g$ -фактором 2,0034 увеличилась, линия уширилась до значения  $\Delta H_{pp} = 1,4$  мТл.

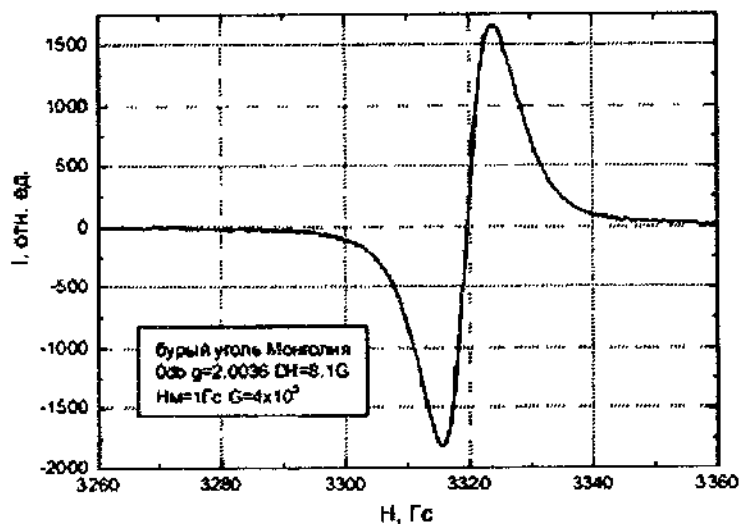


Рис. 5. Спектр ЭПР исходного свежесколотого образца бурого угля (месторождение Бага-Нуура)

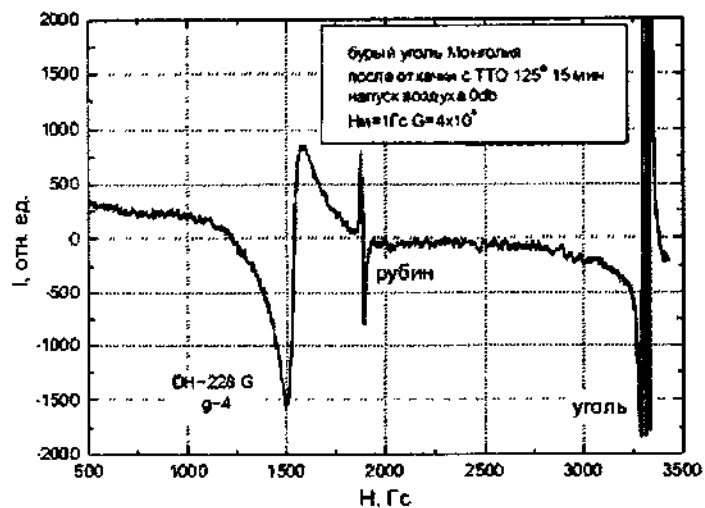


Рис. 6. Спектр ЭПР образца бурого угля, отожженного в вакууме при температуре 125 °С

При достижении температуры 775 °С ступенями по 15 мин и 50 °С спектр ЭПР термообработанных образцов бурого угля трансформировался в одиночную линию с g-фактором, равным 2,041, и шириной  $\Delta H_{pp}=71,5$  мТл. Как видно из рис. 8, на фоне указанной линии в спектре ЭПР других, ранее фиксируемых линий, не обнаружено.

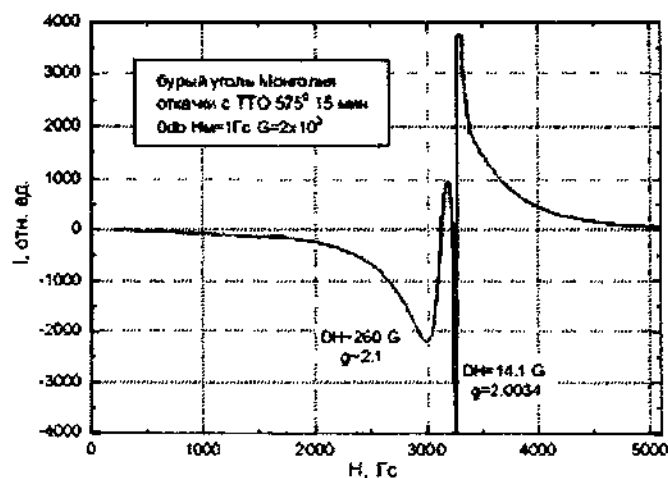


Рис. 7. Спектр ЭПР образца бурого угля, отожженного в вакууме при температуре 575 °С

В процессе измерений сигнала ЭПР существенных изменений добротности измерительного резонатора не зафиксировано (на основе измерений сигналов калибровочного образца рубина). Интенсивность сигналов ЭПР с  $g=2,0034$  и  $g=2,041$  нелинейно зависела от мощности генератора СВЧ.

С целью определения возможной зависимости структурных преобразований в буром угле от времени были измерены сигналы ЭПР на идентичном образце при однократном нагреве до  $T=775$  °С. Набор температуры отжига образца проводился от 200 °С до конечной температуры с последующим охлаждением до 20 °С в вакууме. В отличие от режима отжига образца угля ступенями по 15 мин и выдержки по 50 °С, в образце с указанным ускоренным отжигом сигнал магнитного резонанса с  $g=3,9$  не

изменился, как и сигнал с  $g=2,0034$ . Возникший дополнительный сигнал с  $g=2,1$  и  $\Delta H_{\text{дп}}=28,0$  мТл сохранил свои параметры при измерениях в вакууме и на воздухе.

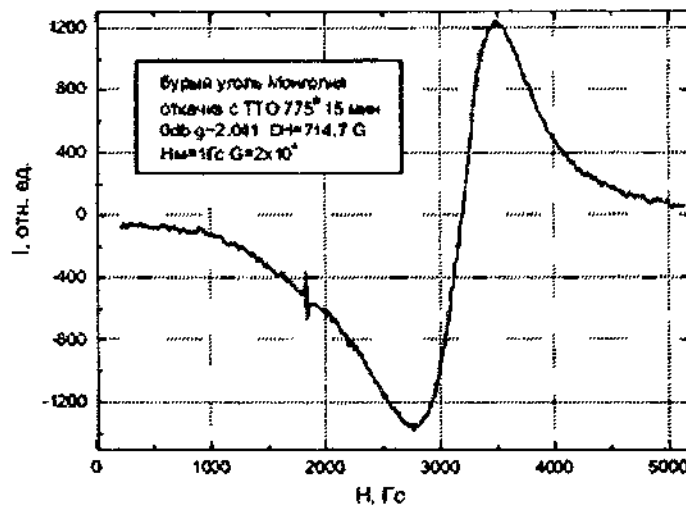


Рис. 8. Спектр ЭПР образца бурого угля, отожженного в вакууме при температуре 775 °С

В процессе эксперимента нами регистрировались как синфазный, так и квадратурный сигналы ЭПР в исследуемых угольных образцах. Поскольку, в отличие от синфазного сигнала, на квадратурный сигнал в процессе отжига не накладывались дополнительные линии, была построена зависимость амплитуды квадратурного сигнала, нормированного на эталон добротности резонатора (кристалл рубина) от температуры отжига. Из рис. 9 видно, что при температуре приблизительно 475 °С нормированная амплитуда имеет резко выраженный максимум. При напуске воздуха амплитуды сигналов (приведены контрольные точки на графике) значительно уменьшаются.

Электронномикроскопические измерения поверхности исходных образцов бурого угля показали эффект существенного изменения контраста под действием электронного луча при увеличении его интенсивности. При этом эффект изменения

контраста электронномикроскопического изображения проявлял как обратимый, так и необратимый характер, особенно в окрестности обнаружения трещин.

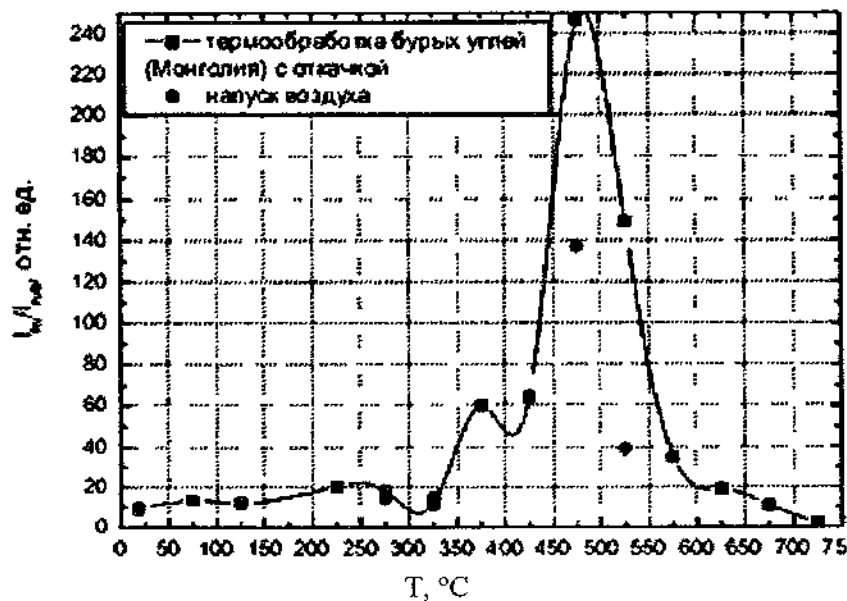


Рис. 9. Зависимость нормированной амплитуды квадратурного сигнала спектра ЭПР бурого угля от температуры отжига

Совокупность полученных экспериментальных результатов подтверждает исходную гипотезу о природе ускоренного метаморфизма приповерхностных областей образцов бурого угля при их выдержке в условиях изменений параметров окружающей среды. Ускоренный метаморфизм исходной углеводородной фазы бурого угля преобладает в приповерхностных участках и в окрестности трещин в объеме образца [8]. Это приводит к удалению водородсодержащих групп, повышению локальной концентрации углеродной фазы, в основном в двумерной конфигурации, что способствует образованию особо стабильной фазы с sp<sup>2</sup>-гибридизацией. Скорость физико-химических преобразований структуры бурого угля в процессах ускоренного метаморфизма зависит от типа и количества минеральных

компонентов, характерных для месторождений бурых углей Монголии.

### Литература

1. Adashkevich S., Stelmakh V., Strigutsky V., Partyka J., Wegierek P. Role of coal structure in gas-dynamic phenomena // Polish Journal of applied chemistry. 2000. Vol. 44, No. 2–3. Pp. 139–144.
2. Акунец В.В., Стельмах В.Ф., Цвирко Л.В. «Анализатор электронного парамагнитного резонанса «Минск-22». Учебно-справ. пособие / Под ред. В.Е. Матюшкова. Минск: УП «Технопринт». 2002. 103 с.
3. Stelmakh V., Strygutski L., Shpilevsky E., Zukowski P., Karwat C. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials // Polish Journal of applied chemistry. 2000. Vol. 44, No. 4. Pp. 227–234.
4. Фролков Г.Д., Фролков А.Г. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов // Уголь. 2005. № 2. С. 18–22.
5. Способ идентификации выбросоопасного участка шахтопласта. С.В. Адашкевич, В.Ф. Стельмах, Л.В. Стригуцкий. Патент на изобретение РБ № 3557 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2000.
6. Mohan D., Pittman C.U., Jr. and Steele P.H. Pyrolysis of Wood // Biomass for Bio-oil: A Critical Review. EnergyFuels, 2006. Vol. 20. No. 3. Pp. 848–889.
7. Шевкопляс В.И., Бутузова Л.Ф., Лящук С.И., Письменова Н.Е. Структурно-химические превращения бурого угля при нагревании / В.И. Шевкопляс // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 5. С. 87–92.
8. Денисова Т.И. Исследование химического состава продуктов термического растворения бурого угля. Иркутск. 1988. 190 с.

**КОРРЕЛЯЦИЯ МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫХ  
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ**

Шилагарди Г.<sup>1</sup>, Фролков Г.Д.<sup>2</sup>, Адашкевич С.В.<sup>3</sup>, Лапчук Н.М.<sup>3</sup>,  
Стельмах В.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Монгольский Национальный университет,  
г. Улан-Батор, Монголия

<sup>2</sup>Шахтинский филиал Восточного института по безопасности  
работ в горной промышленности, г. Шахты, Россия

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

*Установлена зависимость g-фактора углеродных наноструктур каменных углей от степени метаморфизма. Предложен метод оценки технологических свойств каменных углей (доля углеродной фазы) по спектрам поглощения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).*

Основные направления современного использования ископаемых каменных углей всех степеней метаморфизма включают: энергетическое – производство электроэнергии и тепла, и технологическое – получение металлургического кокса, химического сырья, газификация и полукоксование углей. Используются каменные угли также при превращении их в жидкие продукты в качестве моторного, топочного топлива и сырья для химической промышленности [1].

Эффективность их применения во многом определяется качеством диагностики их физико-химических свойств на стадиях технологического процесса. Методы магниторезонансной спектроскопии являются доступными экспрессными методами их контроля [2]. Совершенствование экспресс-методов диагностики гетерогенной структуры углей необходимо также при определении опасных газодинамических явлений шахтопластов (пожароопасности, удароопасности, внезапных выбросов угля и газа) [3]. В работе также обоснована возможность использования специализированных анализаторов магнитного резонанса для



экспресс-контроля степени метаморфизма углей по значению g-фактора [4]. Метод основан на чувствительности сигнала магнитного резонанса углей с различной концентрацией СН- и С-фаз [5].

В процессе естественного метаморфизма любого природного углеродсодержащего вещества происходит сложная цепь физико-химических превращений, в числе которых наиболее значимыми являются физико-химические преобразования в СН- и С-фазах и окончательное физическое структурирование в системе углеродных фаз [1]. Основные закономерности и особенности естественного метаморфизма определяются физико-химическими преобразованиями, прежде всего, в системе атомов С, Н и О. Цивилизационный фактор на современном этапе метаморфизма углеродсодержащего вещества окружающей среды не нарушает его основные закономерности, но существенно видоизменяет его особенности, темп геологического времени. Изучение особенностей влияния цивилизационного фактора на метаморфизм органических материалов – принципиальная задача как экологии, так и промышленности. Например, изменения физико-химических свойств угля в процессе его преобразования приводят к формированию для углей средней степени метаморфизма особо опасного критического состояния, обладающего потенциальной способностью развития лавинных газодинамических явлений (внезапный выброс угля и газа). Решение этих задач поможет уменьшить неблагоприятные последствия нарушения естественного метаморфизма, повысить безопасность жизнедеятельности и эффективность технологий переработки каменных углей и родственных материалов, ведь себестоимость 1 т угля из опасных пластов в 2–6 раз выше [2].

Угли низшей степени метаморфизма (бурые) характеризуются квазиоднородной углеводородной структурой, в которой с течением геологического времени в основном протекали процессы химической деструкции углеводородной массы. Для среднеметаморфизованных углей, наряду с продолжением процессов химдеструкции, характерно зарождение и дальнейший рост очагов углеродной фазы, что по существу свидетельствует о физическом структурировании системы низкоразмерных углеродных элементов в углеводородной матрице,

сопровождающемся газовыделением  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и др. [3]. Для углей высокой степени метаморфизма характерно преобладание процессов физического структурирования в преобладающей углеродной матрице с углеводородными включениями. Существенным для процесса метаморфизма ископаемых углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией СН- и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными включениями СН-фазы (высокая степень метаморфизма) [4, 5].

В основе метаморфизма проявляется фундаментальная тенденция упрощения многокомпонентной структуры, сопровождающаяся целым рядом физико-химических превращений, в которых стадии эволюционных (количественных) изменений чередуются с качественными преобразованиями химического состава и перестройкой структуры углеводородного вещества (рис. 1).

Как видно из рис. 1, существенным для процесса метаморфизма углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы 1 (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности 2 (с соизмеримой концентрацией СН- и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными включениями СН-фазы 3 (высокая степень метаморфизма).

Для понимания процессов, происходящих в такой динамической системе, мы произвели моделирование поведения системы низкоразмерных элементов при переходе ее от стадии исходной гомогенности через гетерогенное состояние к стадии гомогенности, но на качественно новом уровне структуры вещества. Моделирование проводили в два этапа: анализировалось поведение углеродного вещества на микроуровне, а затем использовались полученные закономерности развития углеводородной матрицы для получения характеристик угольного вещества в макромасштабе.

При анализе процессов метаморфизма на микроуровне точкой отсчета являлась углеводородная матрица с равномерно распределенными зародышами углеродной фазы сферической

формы. Предполагалось, что размер зародыща растет линейно со временем до момента соприкосновения с другими зародыщами. Вследствие этого в дальнейшем происходит замедление скорости роста углеродной фазы и переход системы в новое состояние в виде углеродной матрицы с углеводородными включениями. Моделирование проводилось на языке TurboPascal 7.0. Полученные данные явились базисом для построения модели развития вещества на макроуровне. Кроме того, учитывалась существующая в реальном веществе неоднородность распределения углеродного продукта, которая вводилась в модель путем использования распределения Гаусса для размеров зародышей в угольном веществе в начальных условиях.

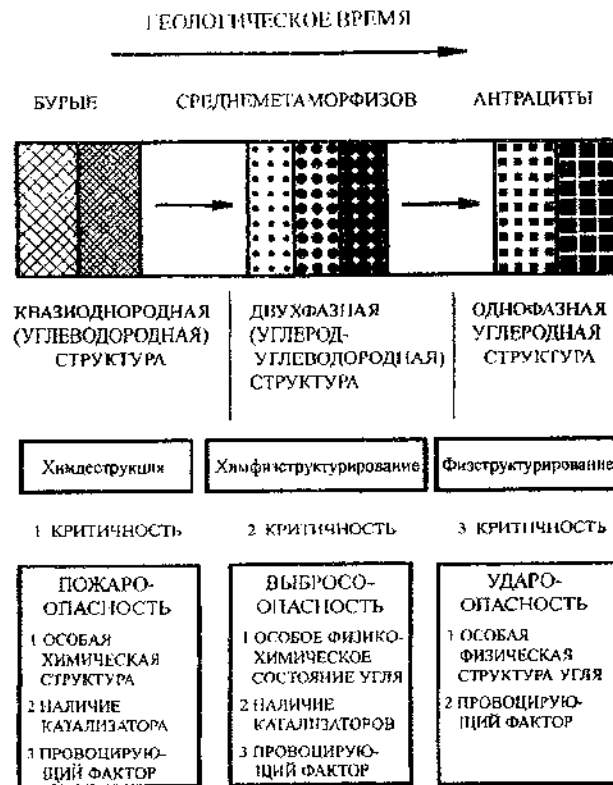


Рис. 1. Модель метаморфизма ископаемых углей

Результаты выполненных исследований структуры углей на микро- и макроуровне, моделирования процессов зарождения, развития, достижения предельной гетерогенности и постепенного ее затухания иллюстрируются рис. 2.

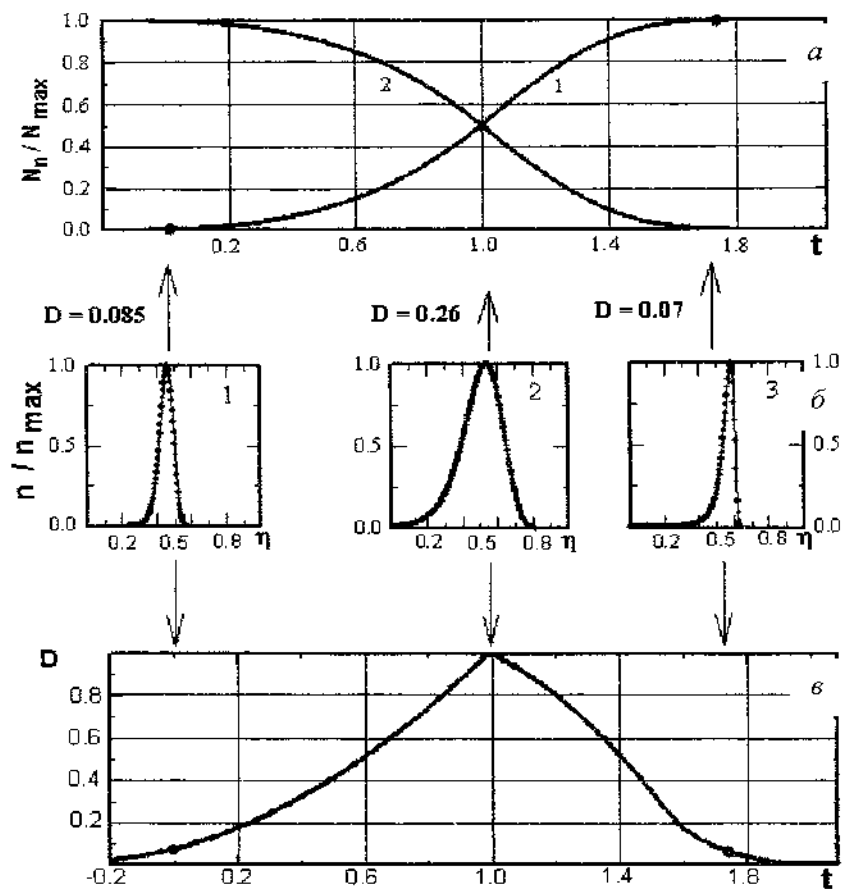


Рис. 2. Временная зависимость изменения доли общего количества С-фазы в СН-матрице  $N_n/N_{max}(t)$ . Кривая 1 соответствует изменению количества С-фазы, кривая 2 – СН-фазы (а)

В частности, на рис. 2, а показано изменение доли общего количества С-фазы в СН-матрице  $N_n/N_{\max}(t)$  на однородной стадии развития углеродсодержащей структуры, переход ее к гетерогенному состоянию (с соизмеримыми долями СН- и С-фаз в веществе) и выход снова на квазиоднородное состояние. Здесь  $N_n$  и  $N_{\max}$  – концентрации углеродного или углеводородного вещества,  $t$  – безразмерное геологическое время. Кривая 1 соответствует изменению количества С-фазы, а кривая 2 – СН-фазы. Кроме того, на рис. 2 представлены полученные в результате моделирования кривые распределения  $n/n_{\max}(\square)$  (б), где  $\square = N_n(C)/N_{\max}(C)$ , а  $n$  – число выборок, имеющих заданную концентрацию углеродного вещества, соответствующих различным состояниям углеродного вещества: квазигомогенному (1, 3) и гетерогенному (2), а также зависимость величины дисперсии физико-химических свойств углеродсодержащего вещества  $D(t)$  (в) в процессе его физико-химического структурирования. Кривая соответствует дисперсии количества С-фазы.

Исследования показали, что шахтопласты, содержащие угли, достигшие критической стадии гетерогенности 2, характеризуются максимальной склонностью к внезапным выбросам угля и газа. Было установлено, что процесс внезапного выброса возникает в разрабатываемом пласте как цепная газодинамическая реакция только при сочетании указанного особого физико-химического состояния угля, наличия катализаторов цепной реакции (например, ионов марганца и железа) и провоцирующего реакцию фактора [6].

Действительно, на стадии 1 процесс внезапного выброса маловероятен. Ведь, несмотря на наличие в этой угольной структуре существенных источников газовыделения за счет возможной химической деструкции СН-фазы, цепная реакция невозможна из-за высокой газодинамической вязкости квазиоднородной СН-матрицы. В такой среде первичная порция газа из места локализованного газовыделения за счет провоцирующего фактора из-за низкой подвижности газовых компонент не может приобрести необходимую кинетическую энергию для стимулирования дальнейшего лавинного умножения газопотоков.

На стадии 3 процесс цепной реакции внезапного выброса также маловероятен по причине резкого уменьшения в структуре угля доли СН-фазы как источника дополнительного газовыделения, хотя «рыхлость» структуры С-фазы на этой стадии и допускает высокую подвижность газовых компонент.

На стадии 2 гетерогенная структура угольного вещества, содержащая соизмеримые количества СН- и С-фаз, обладает необходимым и достаточным сочетанием физико-химических свойств, обеспечивающих максимальную вероятность внезапного выброса. Только в такой структуре сочетается достаточное количество источников газовыделения (СН-фаза) и высокая газопроницаемость сравнительно рыхлой гетерогенной среды. Под действием фактора, провоцирующего локальное газовыделение, первичная порция газа в такой среде приобретает энергию достаточную, чтобы при наличии катализаторов вызвать вторичные лавинные процессы дальнейшей цепной механо-химической деструкции угольного вещества со всеми атрибутами внезапного выброса массы угля, «бешеной муки» и газа [7].

Исследованиями авторов установлено, что стадии 2, соответствующей критическому состоянию угля с максимальной вероятностью внезапного выброса, закономерно соответствует и максимальная дисперсия основных физико-химических свойств, отражающих структурные особенности вещества данной критической степени метаморфизма, а именно, СН- и С-фазы [8].

Рис. 2 однозначно иллюстрирует, что критическому состоянию угля с максимальной гетерогенностью его микроструктуры (наличие соизмеримых количеств С- и СН-фаз) закономерно соответствует и макроскопическая неоднородность распределения физико-химических свойств по пробе угля с заданными размерами, а качественно различным состояниям углеводородного вещества (квазигомогенному 1, 3 и гетерогенному 2) соответствует и принципиально различная величина дисперсии физико-химических свойств  $D(t)$ , 0,085 и 0,07 для гомогенного и 0,26 для гетерогенного состояния. Это обеспечивает возможность надежного диагностирования гетерогенного состояния углеводородного вещества и вероятности внезапного выброса [9].

Работоспособность способа прогнозирования проверялась на углях шахт Донецкого угольного бассейна. Проба 1 (коксующийся уголь марки К) была взята из выбросоопасного участка (имелись случаи выброса). Проба 2 (уголь высокой степени метаморфизма - антрацит) была взята из невыбросоопасного участка. Пробу разделяли на анализируемые элементы и измеряли разброс величины интенсивности сигнала парамагнитных центров с  $g = 2,0027 \pm 0,0002$  по элементам. Регистрация спектров ЭПР проводилась на радиоспектрометре RadioPAN SE/X-2543 при частоте модуляции постоянного магнитного поля  $f_m = 100$  кГц. Как видно из рис. 3, дисперсия для пробы 1 в 3,7 раза превышает аналогичное значение для пробы 2. Исходя из этих значений дисперсии уголь в первой пробе относят к опасным с высокой вероятностью выброса. Уголь во второй пробе относят к неопасным, что согласуется с данными, полученными традиционными способами прогнозирования [10].

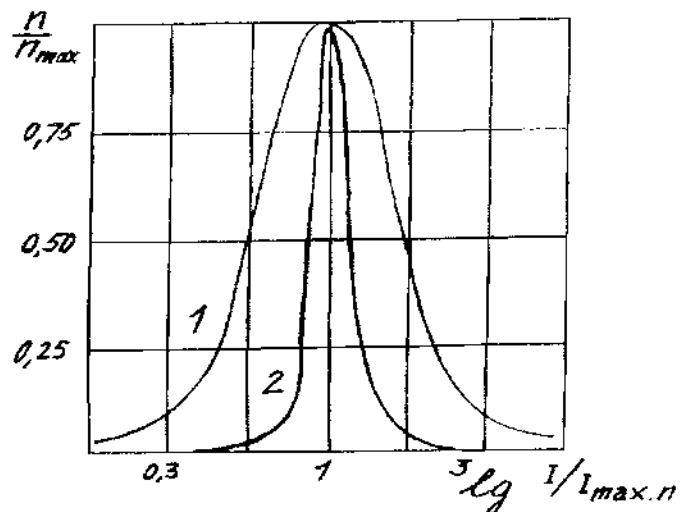


Рис. 3. Экспериментальные кривые распределения величины интенсивности сигнала  $n/n_{max}(\lg(I/I_{max}))$  парамагнитных центров с  $g = 2,0027 \pm 0,0002$ . Кривая 1 соответствует пробе из выбросоопасного участка, 2 - из невыбросоопасного

Экспрессность способа определяется высокой информационной способностью радиоспектрометрических измерений при установлении структурных особенностей углеродных материалов. Содержание С-фазы в пробе угля достаточно просто контролируется по интенсивности линии ЭПР с  $g=2,0027\pm 0,0002$ . В то же время, имеется принципиальная возможность контроля и содержания СН-фазы по линии с  $g=1,9$ , либо по характерным линиям ИК-поглощения полосы  $908\text{ см}^{-1}$ , характерной для неплоских колебаний СН-связей винильных групп  $\text{RHC}=\text{CH}_2$  [11].

Как известно, значение  $g$ -фактора для органических свободных радикалов зависит от химического окружения неспаренного электрона [12]. Еще раз подчеркнем, что угли обладают парамагнетизмом, это связано с тем, что они содержат, как минимум, два различных типа парамагнитных центров, обусловленных стабилизированными ароматическими свободными радикалами и сопряженными ароматическими системами, чьи сигналы перекрываются [13]. При этом для углей низких степеней метаморфизма определяющими являются парамагнитные центры в углеводородной структуре, неспаренные электроны в углеродной матрице для антрацитов и оба типа центров для углей средней степени метаморфизма, суперпозиция которых определяет эффективное значение фактора спектроскопического расщепления  $g$ . Технологические свойства каменных углей существенно различаются в ряду метаморфизма. В то же время структура угля может диагностироваться с помощью метода ЭПР. Поэтому можно предполагать возможность диагностирования методом ЭПР не только степень метаморфизма данного типа угля, но и предсказывать его технологические параметры, в том числе величину теплотворной способности.

Возможность выяснения природы парамагнитных центров углей основывается на сравнении параметров сигнала образцов с разной степенью метаморфизма [14, 15]. В метаморфизме углей, как видно из рис. 1, проявляется фундаментальная тенденция упрощения многокомпонентной структуры, сопровождающаяся целым рядом физико-химических превращений, в которых стадии эволюционных (количественных) изменений чередуются с качественными преобразованиями химического состава и



перестройкой структуры углеводородного вещества. Каждое качественно новое состояние угольного вещества будет отличаться парамагнитными свойствами, а, следовательно, и величиной  $g$ -фактора [16].

Эти количественные и качественные преобразования химического состава и структуры углей коррелируют с изменением пористости угольного вещества, выходом летучих компонентов и основных параметров спектров ЭПР на всех стадиях метаморфизма ископаемых углей.

Следует отметить, что  $g$ -фактор сигнала ЭПР углей уменьшается при повышении стадии метаморфизма, что связывают с уменьшением количества кислородсодержащих и водородсодержащих радикалов [17].

Ранее было установлено, что основные закономерности и особенности естественного метаморфизма определяются физико-химическими преобразованиями, прежде всего, в системе атомов С, Н и О [18]. Различными соотношениями в углях этих химических элементов и частичным присутствием элементарной серы объясняется различие в значениях теплотворной способности угольного вещества. Известно также, что выход летучих веществ ( $V$ ) оценивается при нагревании угля без доступа воздуха по разности разложения на газо- и парообразные продукты и твердый нелетучий осадок. Состав летучих продуктов представляет собой газы ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ), летучие углеводороды, их производные и воду. Содержание летучих горючих веществ в процентах по отношению к горючей массе определяется лабораторным анализом [9]. Величина  $V$  для разных веществ различна: у сланцев 80–90%, торфа 70%, бурых углей 40–60%, длиннопламенных каменных углей 37–45%, антрацитов 4–8%. Например, чем больше выход летучих горючих веществ, тем легче воспламеняется и устойчивее горит топливо [10, 11].

Кроме углей Донецкого бассейна нами исследовались методом ЭПР бурые угли (месторождение Монголия и Польша), каменные угли средней степени метаморфизма (месторождение Монголия, Вьетнам). Спектры ЭПР регистрировались в идентичных условиях на воздухе, а линейные размеры образцов были приблизительно одинаковы и имели поперечное сечение не более 4 мм. Производился расчет эффективного значения  $g$ -

фактора и оценивалась корреляция этого параметра с технологическими характеристиками углей. Как видно из рис. 4, по полученным экспериментально точкам видна корреляционная зависимость g-фактора и теплотворной способности для каждой марки угля. В соответствии с данными [10, 11, 17] бурые угли характеризуются меньшей теплотворной способностью (5400–7200 ккал/кг), меньшим содержанием углерода (до 70%). Угли более высоких степеней метаморфизма характеризуются большими значениями углефикации с теплотой сгорания их в среднем 7500–8800 ккал/кг, содержат углерода 75–97%.

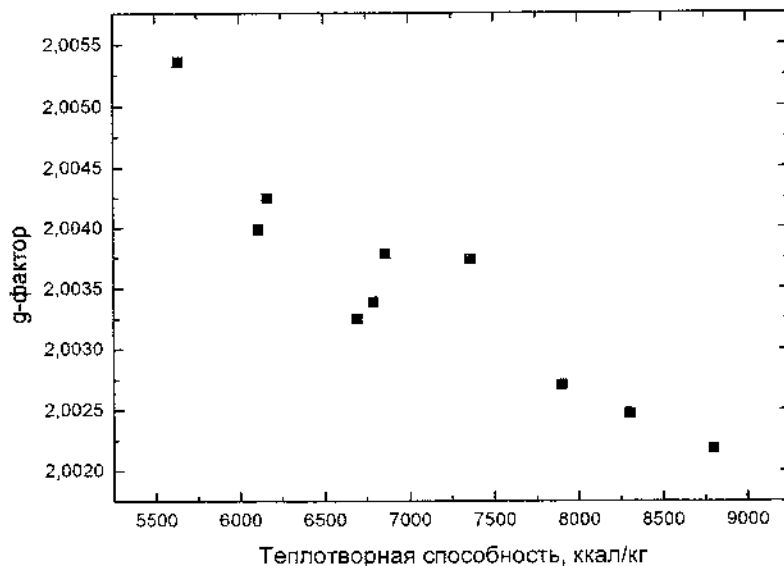


Рис. 4. Корреляция эффективного значения g-фактора и теплотворной способности ископаемых углей

Были также проанализированы данные по выходу летучих компонентов для различных марок углей (рис. 5), различающихся степенью углефикации.

Данные по выходу летучих веществ соответствуют описанию характеристик и потребительских свойств марок углей [17]. Таким образом, при сопоставлении экспериментальных результатов, приведенных на рис. 2 и 3, обнаружена корреляция основных технологических показателей углей с фактором спектроскопического расщепления. Основная особенность проведенных методом ЭПР исследований заключается в экспрессности и простоте оценки теплотворной способности угля без разрушения самого исследуемого образца.

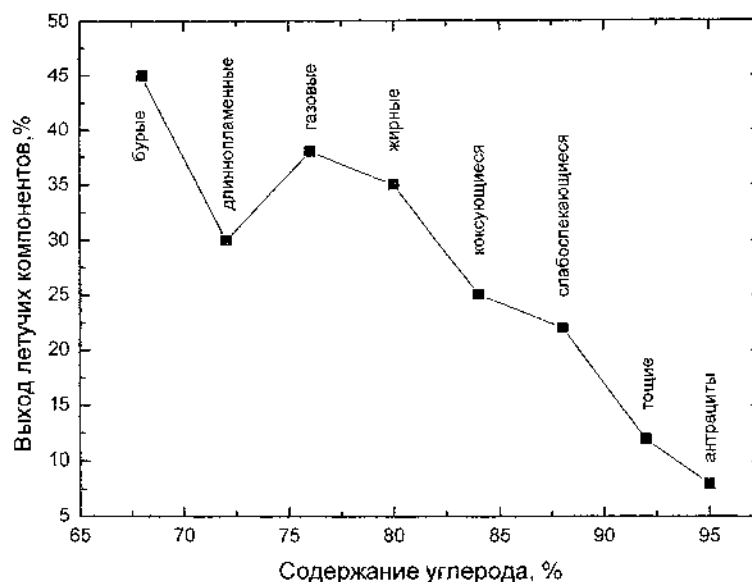


Рис. 5. Зависимость выхода летучих компонентов от содержания углерода в углях

В заключение на основе предложенной модели нами получена зависимость g-фактора углеродных наноструктур каменных углей от степени метаморфизма.

Физико-химическая связь g-фактора сигнала магнитного резонанса и ширины линии спектра измеряемого образца сопоставляется с аналогичной экспериментальной зависимостью.

Как известно, первообразная спектральной линии поглощения спектра ЭПР вычисляется по формуле (1) [18]:

$$\chi'' = \exp \left[ -2 \left( \frac{H - H_0}{\Delta H_{p-p}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $H$  – текущее значение индукции магнитного поля;  $H_0$  – резонансное значение индукции магнитного поля;  $\Delta H_{p-p}$  – значение ширины спектральной линии, соответствующее расстоянию «от пика до пика» ее первой производной.

В свою очередь  $g$ -фактор определяется из соотношения (2):

$$g = 0.7144844 \frac{F}{H_0}, \quad (2)$$

где  $F$  – рабочая частота, МГц.

При заданных значениях  $F$  и  $g$  из формулы (2) находится значение  $H_0$ .

$$H_0 = 0.7144844 \frac{F}{g} \quad (2')$$

Вычисления проводились при следующих исходных данных: значение рабочей частоты 9300 МГц, для С-фазы  $g$ -фактор равен 2,0027; для СН-фазы – 2,0045; ширина спектральной линии  $\Delta H_{p-p} = 4,0; 5,0; 6,0$  Гс; доля С-фазы изменяется от 0 до 1. Доля СН-фазы определяется как

$$K_{СН} = 1 - K_{С}. \quad (3)$$

Физико-математическая суть метода сводится к следующему алгоритму вычисления зависимости  $g$ -фактора от доли С-фазы:

1. Задается значение ширины спектральной линии  $\Delta H_{p-p}$ .
2. По формуле (2') для заданных значений  $g$ -факторов вычисляются значения  $H_0$  для двух спектральных линий, соответствующих С- и СН- фазам.

3. По формуле (1) для заданного значения ширины спектральных линий вычисляется массив значений точек первообразной линии спектра ЭПР для  $g$ -фактора, соответствующего С-фазе.

4. Аналогично по формуле (1) вычисляется массив значений точек первообразной линии спектра ЭПР для g-фактора, соответствующего СН-фазе.

5. Задается доля С фазы и по формуле (3) вычисляется доля СН-фазы.

6. Исходя из заданных долей С- и СН- фаз вычисляется массив значений точек линии, представляющей собой суперпозицию двух линий, соответствующих С- и СН- фазам по формуле

$$Y_p = K_C Y_C + K_{CH} Y_{CH}. \quad (4)$$

7. Производится численное дифференцирование результирующей линии.

8. По критерию перехода через ноль первой производной результирующей линии по формуле (2) вычисляется значение g-фактора и заносится в очередной элемент массива g-факторов.

9. Повторяются вычисления по пп. 5–8 для интервала значений соотношений доли С-фазы от 0 до 1.

10. По полученным данным массива g-факторов строится график зависимости изменения g-фактора от доли С-фазы.

Графики первообразной линии спектра поглощения ЭПР, рассчитанные по формуле (1) для С- и СН-фаз при  $\Delta H_{p-p} = 4$  Гс представлены на рис. 6.

На рис. 7 представлены графики первой производной линии спектра поглощения ЭПР при трех значениях доли С-фазы.

Характер зависимости g-фактора спектра поглощения ЭПР от доли С-фазы в образце угля для трех значений  $\Delta H_{p-p}$  представлен на рис. 8.

Установлено, что точность определения долей С- и СН-фаз в гетероструктуре практически не зависит от формы первой производной спектральной линии. При этом необходим способ определения g-фактора по критерию нулевого сигнала порошкообразного образца угля, традиционно используемого в методах магниторезонансной спектроскопии каменных углей [10–11].

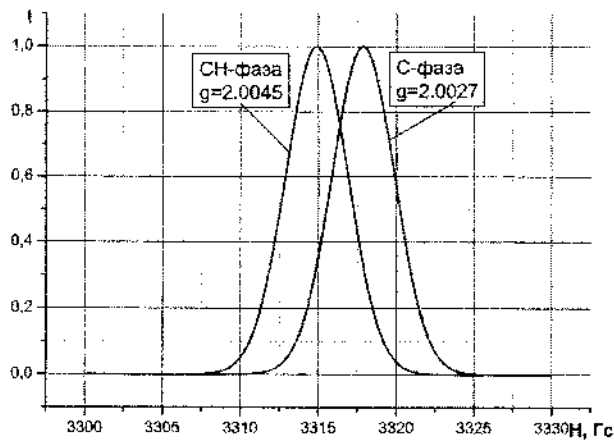


Рис. 6. Графики первообразной линии спектра поглощения ЭПР, построенные по формуле Гаусса для С- и SH-фаз

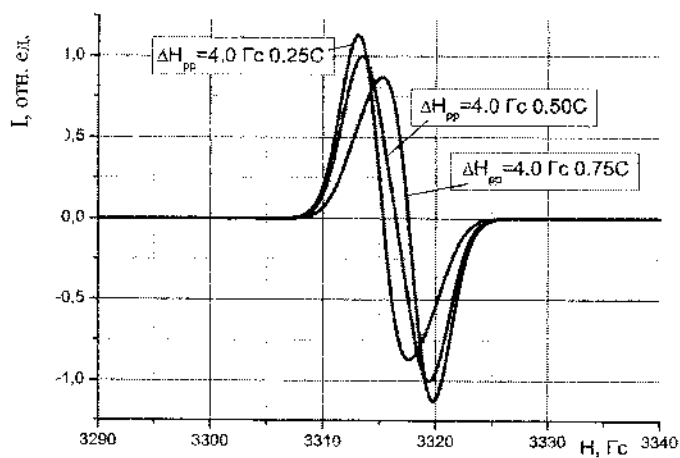


Рис. 7. Графики первой производной линии спектра поглощения ЭПР при трех значениях доли С-фазы (0,25; 0,5 и 0,75)

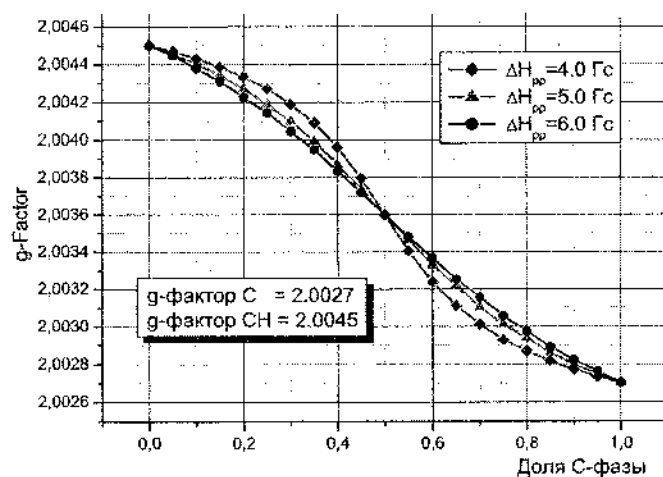


Рис. 8. Графики зависимости g-фактора спектра поглощения ЭПР от доли C-фазы при трех значениях  $\Delta H_{p-p}$

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена зависимость g-фактора углеродных наноструктур каменных углей от степени метаморфизма. Это позволило предложить метод оценки доли углеродной фазы каменных углей по спектрам поглощения ЭПР, и тем самым определить их технологические свойства, что имеет практическое применение.

#### Литература

1. Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Современные представления о химической структуре углей // Хим. тв. топлива. 1986. №3. С. 3–14.
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. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. М., 1980, с. 183–193.

4. Акунец В.В., Стельмах В.Ф., Цвирко Л.В. Анализатор электронного парамагнитного резонанса: Учебно-справочное пособие. Мн.: УП «Технопринт», 2002. – 102 с.

5. Adashkevich S.V., Smychnic A.D., Stelmakh V.F., Frolov G.D., Shilagardi G., Demberel L., Galbadrah R., Enkhtor L. / Динамические явления в углях // Proceedings of International School on Contemporary Physics-II (ISCP-II) / Ed. by G. Khuukhenkhuu. University Press, Ulaanbaatar, Mongolia, 2002. P. 105–111.

6. Фролков Г.Д., Фандеев М.И., Малова Г.Д. и др. Влияние природной механоактивации на выбросоопасность углей // Химия твердого топлива. 1997, № 5. С. 22–33.

7. Фролков Г.Д., Свеколкин Н.В., Шерetyukova Н.Д., Темерова Г.П. Структурно-химические особенности органической массы углей из зон, опасных по внезапным выбросам угля и газа // Химия твердого топлива. 1988, №1. С. 9–15.

8. Адашкевич С.В., Смычник А.Д., Стельмах В.Ф., Стригуцкий В. П. Особенности метаморфизма органического вещества // Материалы Второй Международной научно-технической конференции «Проблемы безопасности жизнедеятельности». 20–24 октября 1997, г. Солигорск. С. 103–104.

9. Адашкевич С.В., Малова Г.В., Стельмах В.Ф., Фролков Г.Д. Новые способы идентификации выбросоопасного участка шахтопласта // Материалы Второй Международной научно-технической конференции «Проблемы безопасности жизнедеятельности», 20–24 октября 1997, г. Солигорск. С. 101–102.

10. Артемов А.В., Фролков Г.Д. Прогноз выбросоопасности по концентрации парамагнитных центров // Уголь. 1977. № 5. С. 22–24.

11. Фролков Г. Д., Малова Г. В., Стельмах В. Ф., Цвирко Л. В. Исследование парамагнитных характеристик органической массы углей ряда метаморфизма из выбросоопасных и неопасных зон методом ЭПР. Ростов-на-Дону. Фонды СКНЦ ВШ. Отчет по НТП «Уголь-выброс». 1992 г. С. 77–122.

12. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962. 240 с.



13. Лосев Б.И., Былына Э.А. Парамагнитный резонанс в ископаемых углях // Докл. АН СССР. 1959. Т. 125, № 4. С. 814–816.
14. Stelmakh V. et al. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials // Polish Journal of Applied Chemistry. 2000. Vol. 44. No. 4. Pp. 227–234.
15. Adashkevich S. et al. Role of coal structure in gas-dynamic phenomena // Polish Journal of Applied Chemistry. 2000. Vol. 44. No. 2–3. Pp. 139–144.
16. Кучеренко В.А. и др. О некоторых особенностях изменения содержания карбонильных групп в процессе метаморфизма // Химия твердого топлива. 1983. № 1. С. 9–12.
17. Русьянова Н.Д. Углекислота. М.: Наука, 2003. – 316 с.
18. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. – 557 с.

**СТОЛБИКОВО-МАТРИЧНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ  
ИЗ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТАНТАЛА:  
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Плиговка А.Н.<sup>1</sup>, Лозовенко А.А.<sup>1</sup>, Горох Г.Г.<sup>1</sup>, Шпилевский Э.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, pligovkaandrei@gmail.com

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, eshpilevsky@gambler.ru

*Методом электрохимического анодирования слоев тонкопленочной системы алюминия и тантала сформированы уникальные планарные анодно-оксидные пленки со столбиково-матричной наноструктурой. Исследованы их морфологические, структурные, электрофизические и микромеханические свойства. Установлено, что полученные наноструктуры состоят из сплошного слоя анодного оксида тантала (АОТ), расположенного под анодным оксидом алюминия (АОА), поры которого заполнены оксидными танталовыми столбиками. Показано, что можно подобрать такие режимы напыления и электрохимической обработки, при которых столбики будут полностью заполнять поры АОА, образуя планарную наноструктуру. Выявлены высокооборотные диэлектрические характеристики столбиково-матричных наноструктур в диапазоне частот до ~1 МГц. Установлено, что исследуемые пленки обладают высокими трибологическими и механическими характеристиками, и могут быть использованы в качестве упрочняющих покрытий изделий, подверженных ускоренному износу.*

Оксиды тантала и алюминия уже всесторонне изучены, благодаря чему находят широкое применение как однослойные оксидные пленки, а также как композиционные структуры из слоев оксидов алюминия, тантала и других вентильных металлов,

которые получают анодным окислением, вакуумным напылением и термическим отжигом в среде кислорода. С распространением использования пористого анодного оксида алюминия в микроэлектронных технологиях, стали развиваться методы формирования наноструктур и наноструктурированных пленок с применением матриц из модифицированного АОА. Ярким примером такого наноструктурирования могут быть способы формирования наносеток [1, 2] и наностолбиков [3–5] из АОТ. Особый интерес представляют наностолбики АОТ с их уникальной возможностью заполнять поры АОА и управляемо варьировать их морфологически-структурными характеристиками, что позволяет формировать наноматериалы с высокими и контролируемыми электрофизическими и микромеханическими свойствами.

В данной работе с помощью методов вакуумного напыления и электрохимического анодирования были сформированы уникальные анодно-оксидные пленки со столбиково-матричной наноструктурой и исследованы их морфологические, структурные, электрофизические и микромеханические свойства.

#### **Экспериментальная часть**

Для проведения экспериментальных исследований в качестве исходных образцов использовали двухслойные системы Al/Ta, напыленные на кремниевые пластины. Толщина слоев Ta составляла 22 до 150 нм, толщина слоев Al~1000 нм.

В качестве базового электролита для анодирования Al на подслое Ta был выбран 0,2 М водный раствор щавелевой кислоты (ЩК) [2, 4, 5]. Для плотного анодирования слоев Al использовали 0,5 М водный раствор борной кислоты (БК). Для анодирования применяли специально разработанные электрохимические ячейки цилиндрического типа разного диаметра из фторопласта с токоподводом по кольцевому участку, который не подвергался воздействию электролита во время анодирования. В качестве катода применяли спиральный вольфрамовый электрод.

Для исследования электрофизических характеристик столбиково-матричных наноструктур формировали тестовые МДМ-структуры. Нижнюю обкладку МДМ-структуры формировали предварительным напылением дополнительного

слоя алюминия толщиной 1000 нм. Анодирование образцов проводили в следующей последовательности: сначала анодировали верхний слой алюминия, как описано выше, до получения пористого АОА, а затем через поры АОА анодировали подслоя тантала, в результате чего образовывались периодические наноразмерные диэлектрические неоднородности (островки), окруженные самоорганизованной тонкой металлической сеткой [1, 2]. Дальнейшее окисление пленки тантала осуществляли с помощью реанодирования до более высокого напряжения, в результате чего подслоя тантала преобразовывался в наноструктурную оксидную пленку, состоящую из двух частей: сплошного, равномерного слоя оксида тантала, расположенного под слоем пористого АОА, и наноразмерного столбикового оксида тантала, расположенного в порах АОА [3–5]. Ранее было установлено, что степень заполнения пор оксидом тантала зависит от напряжения реанодирования [5].

Первый этап анодирования проводили в гальваностатическом режиме. На этом этапе стационарное напряжение установилось на 53 В, что соответствует нормальному росту пленки с оптимальной толщиной и плотностью пор для данного электролита [4]. Затем сформированная пористая пленка была стравлена до оставшегося слоя алюминия. Второй этап анодирования текстурного остатка слоя алюминия проводили в  $5 \cdot 10^{-4}$  М водном растворе ЩК, разворачивая напряжения от 0 до 45 В с постоянной скоростью развертки 1 В/с. На этом этапе верхняя часть слоя алюминия с отпечатками пор превратилась в плотный АОА, что подготавливает структуру для дальнейшего анодирования, ограничивая количество зарождающихся пор на алюминиевой поверхности вследствие формирования границы раздела пленка/металл [7]. Третий и последний этап анодирования проводится в 0,2 М водном растворе ЩК при напряжении 53 В до образования пористого АОА через весь оставшийся слой алюминия до подслоя тантала. Как только барьерный слой пористого АОА соприкасается с подслоем тантала, происходит его локальное окисление через поры АОА и продолжается до формирования массива наноструктурных танталовых оксидных островков на границе раздела. Далее образцы реанодировали в 0,5 М водном растворе БК, разворачивая напряжения при

постоянном токе со скоростью 0,1 В/с от нуля до более высокого значения (далее напряжение реанодирования  $E_r$ ). Высоковольтное реанодирование двухслойной системы Al/Ta локально поглощает оставшийся металлический тантал под порами АОА с одновременным формированием оксидных со сплошным основанием наностолбиков, заполняющих поры матрицы АОА [5].

На этапе анодирования напряжение сначала разворачивают от 0 до 53 В, а затем стабилизируют в течение примерно 14 мин. Наноструктурированная отпечатками оксидных ячеек (ОЯ) и покрытая слоем плотного АОА поверхность алюминия в электролите представляет собой конденсаторную структуру, через которую ток на начальном этапе развертки потенциала не течет, но при напряжении более 40–43 В, вследствие электрохимического растворения плотного оксида у оснований ОЯ и возрастающего числа туннелирующих анионов электролита сквозь утончающийся плотный оксид, происходит рост пористого АОА с центрами ОЯ в местах отпечатков. Плотный оксид в данной системе сужает области вероятного зарождения пор, значительно снижает вероятность появления поверхностных морфологических дефектов и улучшает регулярность структуры приповерхностного слоя пористого АОА [4]. После стабилизации напряжения на 53 В происходит постепенное возрастание и восстановление анодного тока в системе, сопровождающееся ростом упорядоченного пористого АОА. Примерно через 2 мин барьерный слой АОА достигает пленки тантала, и при снижении тока до 5 мкА/см<sup>2</sup> процесс анодирования прекращается.

На этапе реанодирования в начале развертки напряжения реанодирования ионный ток не течет через сформированный слой пористого АОА вследствие наличия потенциального барьера, создаваемого танталовыми оксидными наноостровками. Однако, когда напряжения реанодирования  $E_r$  достигает 45 В, ионный ток через оксидные островки начинает расти. Далее, примерно через 8 мин анодный ток стабилизируется на значении 160 мкА/см<sup>2</sup>. При этом напряжение реанодирования  $E_r$  равняется, например, 450 В, а анодирование продолжается в потенциостатическом режиме, пока ток не упадет до значения 20 мкА/см<sup>2</sup> [4]. Параметры сформированного высокоупорядоченного пористого АОА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Морфологические параметры пористого АОА

Напряжение анодирования, В	53
Описанный диаметр ячейки $d_{я}$ , нм	125
Описанный диаметр поры $d_{п}$ , нм	20
Удельная плотность ячеек (пор) на $см^2$	$7,2 \cdot 10^9$

#### Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические изображения матриц АОА с заполненными порами столбиками АОТ, а также их схематическое изображение представлены на рис. 1.

Все изображения скола можно условно разделить на четыре части: верхний слой анодного оксида  $h_{up}$ , состоящий из пор АОА, заполненных наноразмерными столбиками АОТ, слой сплошного АОТ  $h_{low}$ , слой непроанодированной пленки Та и кремниевая подложка. Графики зависимости толщины  $h_{up}$ ,  $h_{low}$  и общей толщины сформированной диэлектрической пленки  $h_{tot} = h_{up} + h_{low}$  от  $E_r$  представлены в работе [5].

Из рис. 1, а видно, что металлический тантал поликристаллический, с характерными для магнетронного напыления пленок стержнеобразными зернами. На рис. 1, б представлены изображения с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) нарезанных на ультрамикротоме и специально приготовленных пленок со столбиково-матричной наноструктурой на поверхности алюминиевой фольги. Напыленный алюминий был полностью проанодирован. Темная полоса между металлическим Та и АОА, очевидно, плотный АОТ. Оксидные столбики, отличающиеся по цвету, выходят из темной полосы и заканчиваются у поверхности АОА, полностью заполняя поры. Полоса и столбики представляют собой области, состоящие из оксида Та, определяемые значительным рассеиванием электронов, что и выделяет столбики из АОА.

Некоторые столбики выглядят разорванными или неравномерными по толщине вдоль пор АОА – это последствия приготовления образцов для ПЭМ. Схематический вид планарной пленки с наноразмерной столбиково-матричной внутренней структурой представлен на рис. 1, г.

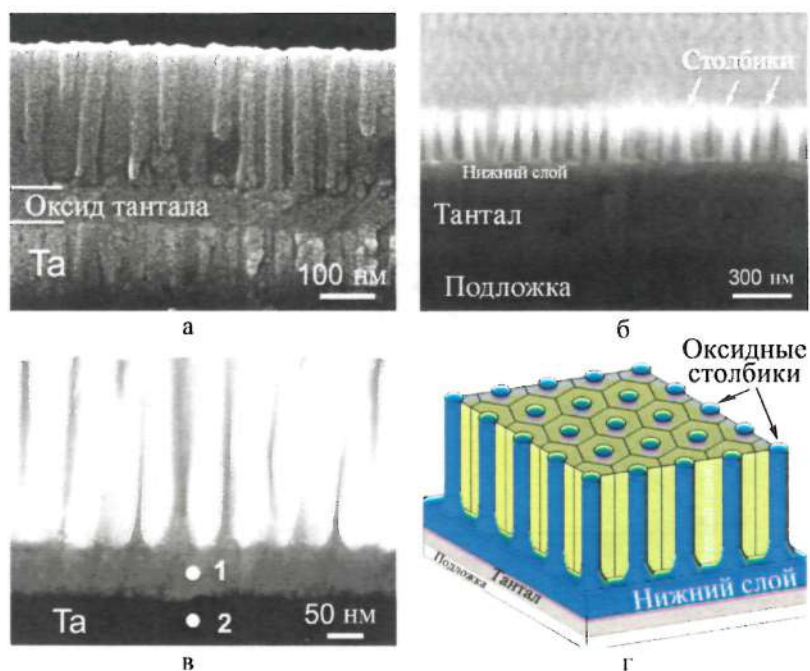


Рис. 1. Изображения столбиково-матричных наноструктур, сформированных методом анодирования двухслойной системы Al/Ta в 0,2 М растворе щавелевой кислоты и реанимированной в 0,5 М растворе борной кислоты: *a* – сканирующая электронная микроскопия; *б, в* – просвечивающая электронная микроскопия; *г* – 3D модель

Из электронных микроизображений рис. 1 и других многочисленных изображений образцов после реанодирования, не представленных в этой работе, видно, что средний диаметр столбиков (диаметр эквивалентной окружности) составил 50 нм, что в 2,5 раза больше чем средний размер пор для данного АОО (20 нм). Ранее были представлены результаты [5] о соотношении размеров пленок со столбиково-матричной наноструктурой и напряжений реанодирования, однако не были определены

соотношения толщин исходных металлов для формирования полностью беспористых планарных структур.

На рис. 2 представлены зависимости толщины Al от толщины Ta и их зависимость от напряжения реанодирования, при которых без дополнительных операций в результате реанодирования можно сформировать полностью диэлектрическую планарную беспористую структуру.

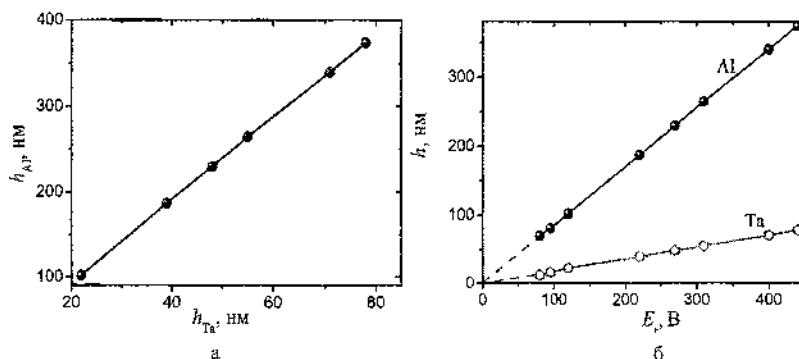


Рис. 2. Графики зависимости толщин Al от толщины Ta (а) и зависимости толщин Al и Ta от напряжения реанодирования (б)

Таким образом, определены условия формирования планарных беспористых пленок со столбиково-матричной наноструктурой (рис. 2, а):

$$h_{Al}=4,8 \cdot h_{Ta}-3 . \quad (1)$$

Толщину напыленного алюминия и тантала можно рассчитать в соответствии с графиком на рис. 2, б через напряжения реанодирования:

$$h_{Al}=0,85 \cdot E_r-3, \quad (2)$$

$$h_{Ta}=0,18 \cdot E_r-1 . \quad (3)$$



### Исследования электрофизических характеристик

Для проведения экспериментальных исследований электрофизических свойств пленок со столбиково-матричной наноструктурой на основе двухслойной системы Al/Ta были сформированы тестовые МДМ-структуры, часть из которых подвергалась высокотемпературному (750 К) отжигу. В результате было сформировано 3 типа тестовых МДМ-структур, 1-й и 2-й тип был изготовлен на основе пластины с исходной толщиной подслоя тантала 70 нм, но 2-й тип подвергался высокотемпературному отжигу (750 К), а 3-й тип формировали на основе пластины с толщиной подслоя тантала 55 нм, и также с последующим отжигом.

В общем случае величина тока утечки сквозь тестовый МДМ-структуры складывается из нескольких составляющих [7]:

$$I_y = I_{\text{деф}} + \sigma \cdot E \cdot S + I_{\text{инж}}, \quad (4)$$

где  $I_{\text{деф}}$  – ток, протекающий по дефектным участкам оксидного диэлектрика, занимающего малую площадь по сравнению с площадью поверхности пленки  $S$ ;  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость однородного оксида;  $E$  – средняя напряженность электрического поля в диэлектрике, соответствующая рабочему напряжению конденсатора;  $I_{\text{инж}}$  – инжекционный ток в диэлектрике, обусловленный поставкой неравновесных носителей заряда в диэлектрик из электродов.

При режиме работы, не предполагающем инжекцию из электродов, величина  $I_y$  определяется главным образом проводимостью оксидного слоя, т.е. второй составляющей в правой части формулы. Принято считать, что ответственным за электрическую проводимость анодных оксидов тантала и алюминия является прыжковый электронный перенос, осуществляемый посредством термически активированных перескоков носителей заряда между разновалентными катионами основы, создающими в запрещенной зоне диэлектрика глубокие локализованные состояния [8]. В результате электрохимического растворения барьерного слоя в АОА в процессе роста АОТ на границе раздела Al/Ta столбики оксида тантала проникают в нижние части пор, заполняя пространство, освобождаемое растворяющимся оксидом алюминия в области барьерного слоя. В

результате возникающих напряжений формируется система кольцевых наноразмерных каналов на границе раздела  $Ta_2O_5/Al_2O_3$ , в которых могут присутствовать кислотные остатки, адсорбированные из электролита анодирования после отмывки и сушки образцов. Эти участки могут образовывать цепочки с повышенной проводимостью, не проявляющие себя при сравнительно низкой напряженности поля между обкладками. При дальнейшей нагрузке конденсатора, то есть при возрастании напряженности электрического поля упомянутые участки начинают вносить вклад в увеличение электропроводности данной оксидной системы за счет роста величины  $I_y$  в формуле. Также известно, что фактором, влияющим на электронную проводимость в такой системе, является степень отклонения состава оксидного соединения от стехиометрического [8]. Так как области столбиков АОТ включают соединения из системы Ta-O со степенью окисления тантала, отличной от 5+ [4], с повышением концентрации низковалентных катионов тантала плотность и степень заполнения локализованных состояний увеличиваются, что приводит к дальнейшему повышению тока через диэлектрик.

Дополнительные эксперименты показали, что повторное анодирование двухслойной пленочной системы Al/Ta до сравнительно более высоких напряжений (реанодирование), равно как и увеличение толщины диэлектрика, приводят к заметному снижению тока утечки. Вероятно, при реанодировании имеет место сужение или полная блокировка кольцевых наноканалов проводимости на границе раздела  $Ta_2O_5/Al_2O_3$  из-за дальнейшего роста и расширения оксида тантала в порах АОА, а также из-за уменьшения доли субоксидов тантала в составе композиционного диэлектрика. Максимальные напряжения пробоя наблюдались у тестовых МДМ-структур на основе образцов 1-го и 2-го типов и достигали 300 В. Это связано, вероятно, с уменьшением инжекционного тока, протекающего по каналам повышенной проводимости в барьерном слое  $Al_2O_3$ , благодаря уплотнению пленки из-за замещения большей части оксида алюминия в барьерном слое на оксид тантала, локализованный в основаниях пор. Кроме этого, за счет планаризации границы раздела  $Ta_2O_5/Al_2O_3$  вследствие полного окисления заостренных выступов алюминия вокруг оксидных ячеек повышается ее структурная

однородность, что также усложняет условия протекания инжекционного тока.

Зависимости изменения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от частоты  $f$  для тестовых МДМ-структур со столбиково-матричными диэлектриками представлены на рис. 3.

Кривые 2 и 3 описывают зависимости пленок, подвергнутых высокотемпературному отжигу. Во всем диапазоне частот у всех типов диэлектриков отмечается слабая дисперсия диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  – монотонное снижение диэлектрической проницаемости в пределах 10 % с последующим возрастанием на частоте около 500 кГц (рис. 3, а), при этом второй и третий тип диэлектриков показывает практически одинаковые значения  $\varepsilon$  – небольшое различие может быть объяснено погрешностями измерений, в то время как  $\varepsilon$  первого диэлектрика на всех частотах больше примерно на 20–30 %.

Так же и  $tg\delta$  (рис. 3, б) первого типа диэлектрика имеет существенные отличия на всех частотах, а особенно в диапазоне 0–500 кГц, где его значения существенно ниже. При этом неизменное приближение к нулю отмечается в диапазоне частот 500–900 кГц, а в диапазоне от 0 до 500 кГц диэлектрик показывает стабильное поведение  $tg\delta$ , на этом участке зависимость  $tg\delta(f)$  практически линейная. Очевидно, что такие «провалы»  $tg\delta$  могут быть только на резонансной частоте конденсатора.

Зависимости изменения собственной индуктивности  $L_C$  и эквивалентного сопротивления  $R_C$  от частоты для разных диэлектриков с разной площадью обкладок тестовых МДМ-структур представлены на рис. 4. Из графиков видно, что для всех размеров обкладок МДМ-структур индуктивность ведет себя практически одинаково на всех частотах, лишь самые большие обкладки 1000 на 1000 мкм показывают некоторое отличие на низкой частоте.

Емкость рассчитывается как

$$C_1 = \varepsilon_0 \cdot 12,1 \cdot \frac{1 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм}}{670 \text{ нм}} = 160 \text{ пФ}, \quad C_2 = \varepsilon_0 \cdot 9,6 \cdot \frac{1 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм}}{670 \text{ нм}} = 127 \text{ пФ},$$

$$C_3 = \varepsilon_0 \cdot 9,1 \cdot \frac{1 \text{ мм} \cdot 1 \text{ мм}}{410 \text{ нм}} = 197 \text{ пФ}.$$

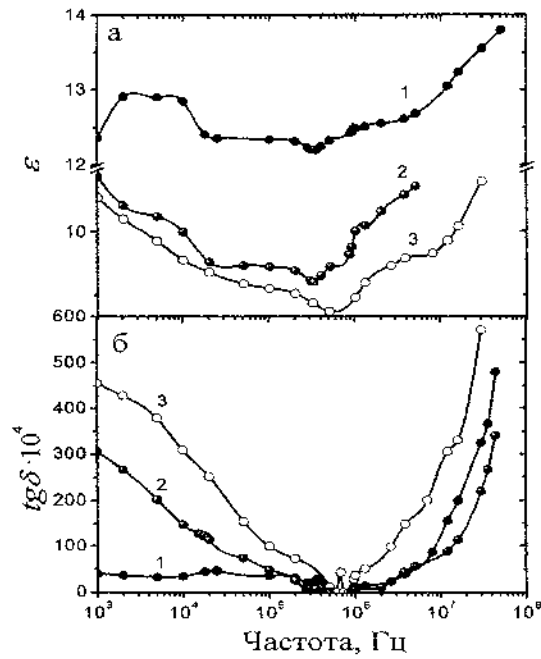


Рис. 3. Диэлектрические характеристики трех типов тестовых МДМ-структур со столбиково-матричными пленками

Резонансную частоту МДМ-конденсатора рассчитываем по формулам

$$f_{p1} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{7,7 \cdot 10^{-4} \Gamma_{\text{H}} \cdot C_1}} = 455 \text{ кГц}, \quad f_{p2} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{7,7 \cdot 10^{-4} \Gamma_{\text{H}} \cdot C_2}} = 510 \text{ кГц},$$

$$f_{p3} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{4,5 \cdot 10^{-4} \Gamma_{\text{H}} \cdot C_3}} = 535 \text{ кГц}.$$

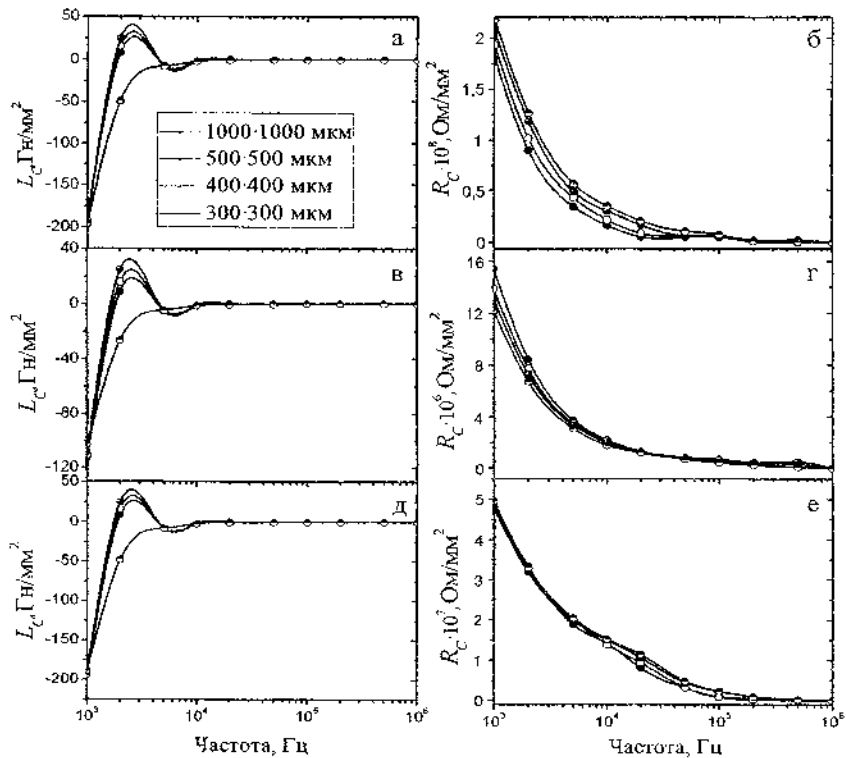


Рис. 4. Зависимость собственной индуктивности  $L_C$  (а, в, д) и эквивалентного сопротивления  $R_C$  (б, в, е) для трех типов МДМ-структур со столбиково-матричными пленками: а, б – 1-й тип МДМ; в, в – 2-й тип МДМ; д, е – 3-й тип МДМ

Таким образом, рассчитанные значения резонансных частот полностью совпадают с экспериментальным. Можно сделать вывод, что данные диэлектрики в качестве конденсаторных можно использовать на частотах до 500 кГц, далее, на частотах примерно 500 кГц – 1 МГц такой диэлектрик будет вести себя как эквивалентное сопротивление, а сверх 1 МГц – как катушка индуктивности. Такое поведение подтверждается и зависимостями изменения импеданса  $|Z|$  и угла сдвига фаз между напряжением и

током  $\alpha^0$  от частоты для разных площадей обкладок тестовых тестовых МДМ-структур, представленных на рис. 5.

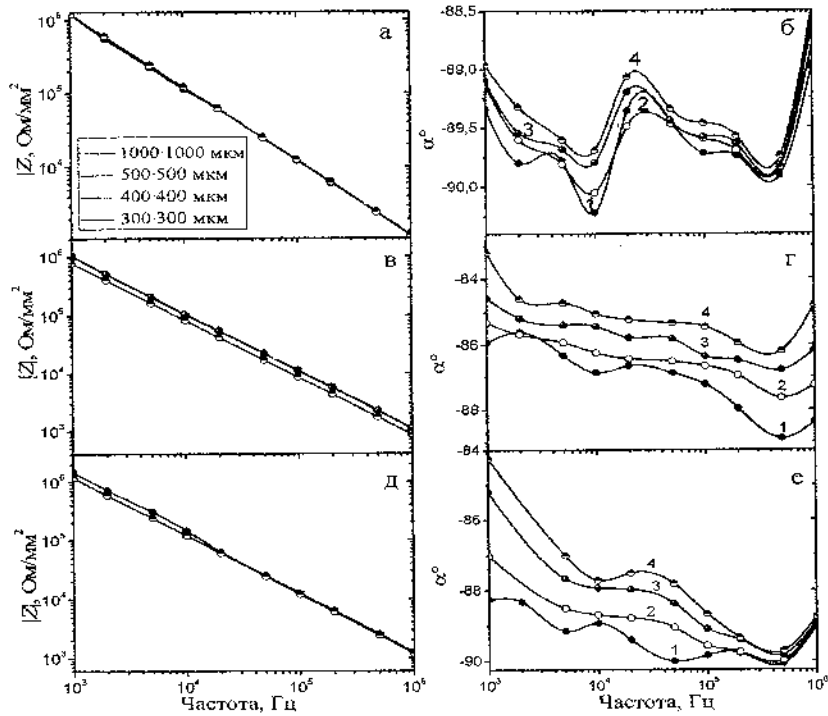


Рис. 5. Зависимость импеданса  $|Z|$  (а, в, д) и угла сдвига фаз между напряжением и током  $\alpha$  (град) (б, г, е) от частоты для трех типов МДМ-структур а, б – 1-й тип МДМ; в, г – 2-й тип МДМ; д, е – 3-й тип МДМ

Анализ всех статических характеристик тестовых МДМ-структур и их частотных и температурных зависимостей, полученных в данной работе, позволяет сделать предположения о механизме поляризации диэлектриков со столбиково-матричной наноструктурой в переменных электромагнитных полях. Известно, что пористый АОА имеет квазиаморфную структуру, то есть состоит из преимущественно аморфной матрицы  $Al_2O_3$  с

включениями микрокристаллических фаз в системе Al-O различных структурных модификаций. В составе выращенного в щавелевом электролите АОА, представляющего собой типичный ионный диэлектрик, кроме основных компонентов в виде ионов алюминия и кислорода присутствуют примеси, встроенные в результате миграции под действием электрического поля анионов электролита анодирования или их производных, протонов и отрицательно заряженных комплексов алюминия [6, 7].

Можно предположить, что определенные части оксидных ячеек пористого АОА, примыкающие к порам, обладают ионной структурой со сравнительно неплотным расположением ионов вследствие нарушения даже близкого порядка в расположении ионов Al и O, наличия легирующих примесей и определенного рода дефектов (анионные или катионные вакансии). Присутствие выступов с выраженными максимумами на кривых  $\varepsilon(f)$  и  $tg\delta(f)$  при разных температурах и  $tg\delta(T)$  (рис. 6, а, з) у структур с неотожженным диэлектриком (МДМ первого типа) свидетельствует о присутствии в механизме поляризации МДМ-структур релаксационной составляющей [9]. Исходя из этого можно утверждать, что механизм поляризации пористых АОА наряду с электронной и ионной включает ионно-релаксационную составляющую, во всяком случае, для неотожженных пленок, возникающую из-за смещения слабо связанных ионов под действием поля на расстояния, превышающие межатомные. С увеличением температуры растет количество ионов, участвующих в поляризации, вследствие усиления их хаотического теплового движения ( $tg\delta(T)$  на рис. 7, а, б).

Затем, достигнув максимального значения,  $tg\delta$  начинает уменьшаться, так как усиленное тепловое движение включенных в состав пленки ионов начинает препятствовать их перемещению под действием электрического поля, после чего преобладающим видом поляризации в диэлектрике остается лишь электронная поляризация [9, 10].

Преобладающее влияние ионно-релаксационного механизма на поляризацию столбиково-матричных диэлектриков выражается также и в положительных величинах температурного коэффициента  $\varepsilon$  для всех типов пленок. Ионная поляризуемость

диэлектриков приводит к увеличению рассеяния электрической энергии в МДМ-структурах при повышении температуры, что проявляется в характерном линейном росте  $tg\delta$ , обусловленном началом активации процесса поляризации анодно-оксидных диэлектриков вследствие усиления свободной ориентации ионов под действием поля [10].

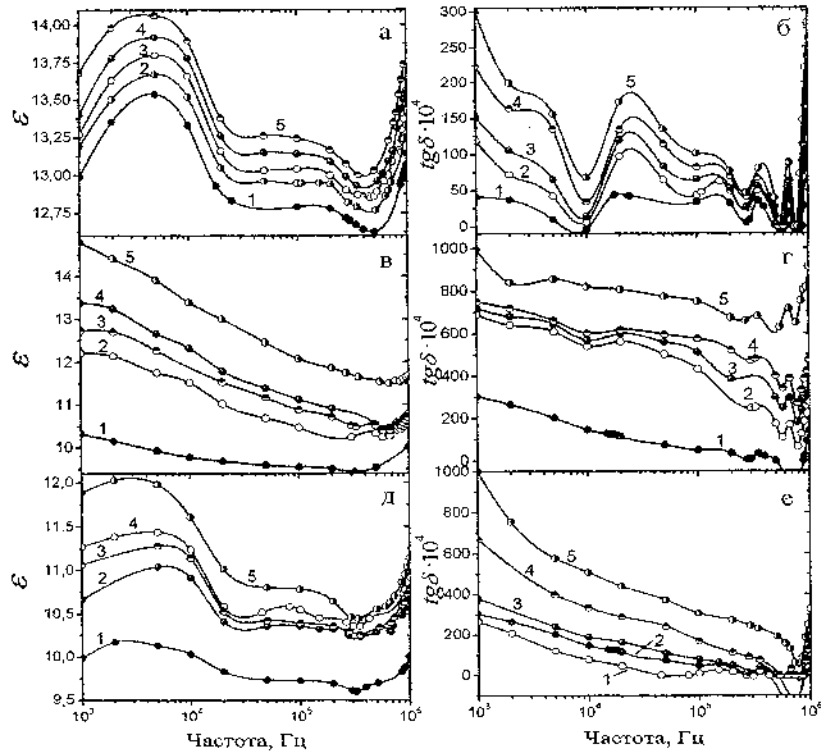


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (а, б, д) и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  (б, г, е) от частоты при разных температурах для трех типов гетерогенных МДМ-структур: первый тип – а, б; второй тип – в, г; третий тип – д, е: 1 – 20 °С; 2 – 50 °С; 3 – 100 °С; 4 – 150 °С; 5 – 200 °С



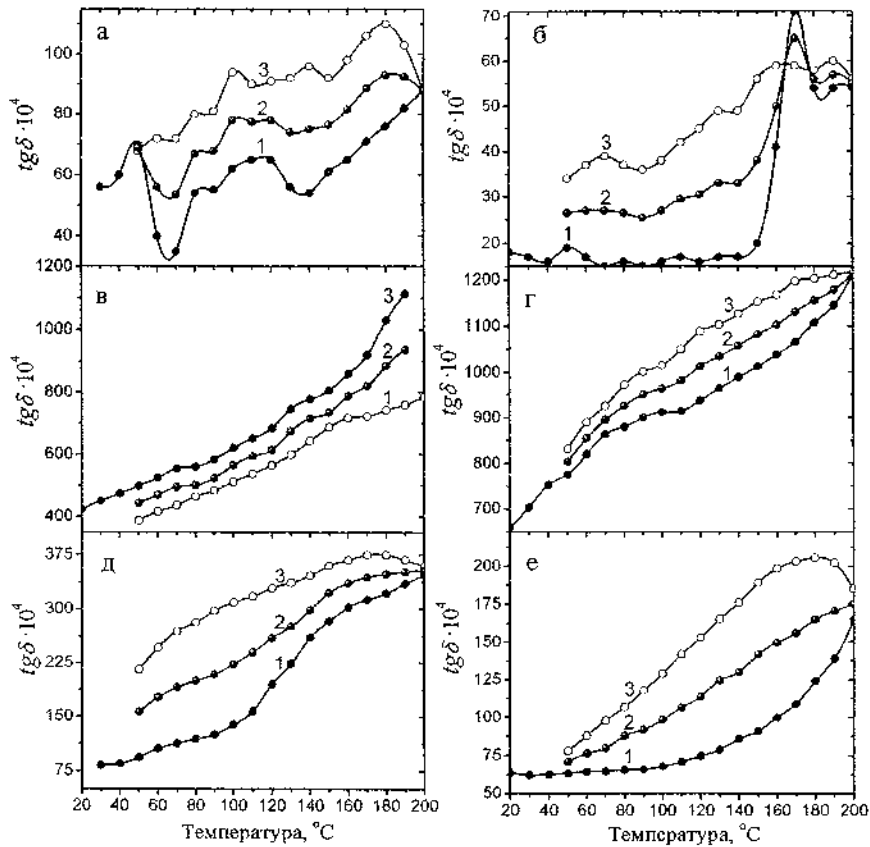


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  трех типов (1 – а, б; 2 – в, г; 3 – д, е) тестовых МДМ-структур от температуры при частоте 20 кГц (а, в, д) и 400 кГц (б, г, е): 1 – нагревание; 2 – усредненное значение; 3 – остывание

Характерным образом релаксационная составляющая поляризации влияет и на поведение частотных зависимостей диэлектрических потерь. Проведенные расчеты показывают, что время релаксации для столбиково-матричных пленок составляет примерно 100 нс. При этом существенный сдвиг

поляризационного максимума в область более низких частот не наблюдается, что говорит о структурности диэлектрика.

#### **Исследование микромеханических характеристик**

Трибологические и механические свойства столбиково-матричных анодных оксидных композитных пленок проводили с использованием NanoScratchTester (NST) и UltraNanoHardnessTester (UNHT) CSM Instruments. Скрегч-тестером путем линейного царапания кантилевером ST-322 с алмазным наконечником радиусом 2 мкм,двигающимся вдоль поверхности структуры со скоростью 0,01 мм/с, при возрастающей нагрузке на конце кантилевера от 0,1 до 50 мН со скоростью 1 мН/с проводили измерения зависимостей силы трения, коэффициента трения, устойчивости поверхности, глубины проникновения кантилевера относительно исходной толщины пленки от нагрузки. Полученные зависимости силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения кантилевера от приложенной нагрузки приведены на рис. 8.

Результаты исследований показали высокую механическую прочность композитных матрично-столбиковых анодных оксидных пленок: при максимальной нагрузке 50 мН глубина проникновения алмазной иглы диаметром 2 мкм не превысила 20% от 1,5 мкм пленки после первого прохода и 50% после шестого прохода. Показана нелинейная зависимость силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения кантилевера от прикладываемой нагрузки, при этом коэффициент трения слабо изменяется при нагрузках до 20 мН.

Наноиндентирование осуществлялось с применением трехгранных алмазных инденторов Берковича. Опыты проводились при максимальных нагрузках  $P_{max}=10, 30$  и 50 мН. Процедура заключалась в нагружении индентора до  $P_{max}$  со скоростью 20 мН/мин и выдержке в течение 30 с и последующей разгрузке.

Для каждого значения  $P_{max}$  для исследуемого образца выполнялось по 5 уколов для определения среднего значения микротвердости и модуля упругости. Анализ диаграмм наноиндентирования (рис. 9) проводили по методике Оливера–

Фарра [11]. Данные по средним значениям микротвердости и модуля упругости представлены в таблице 2.

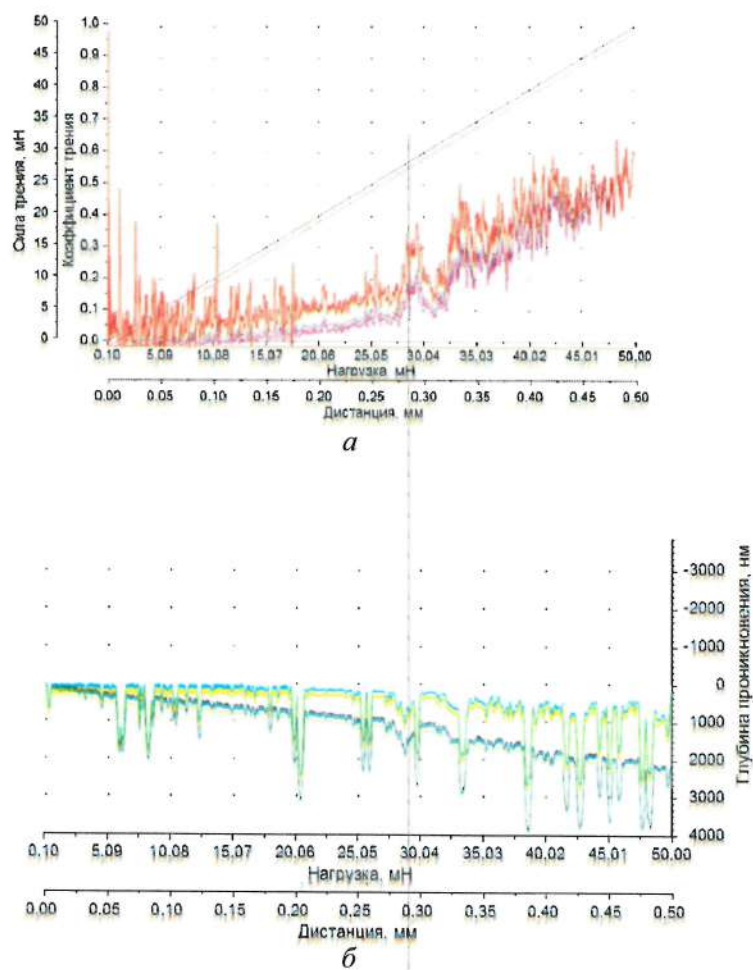
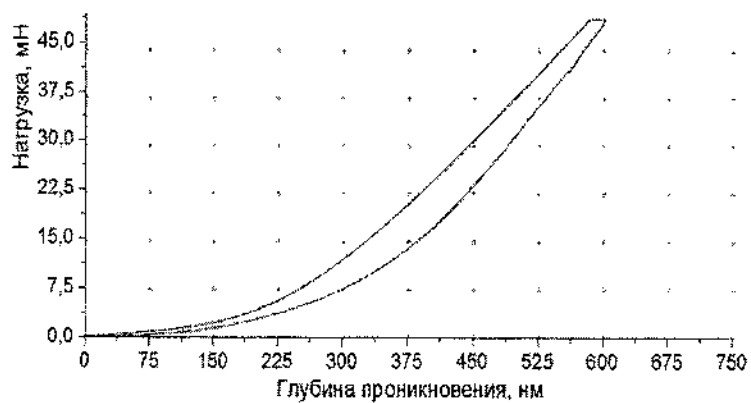
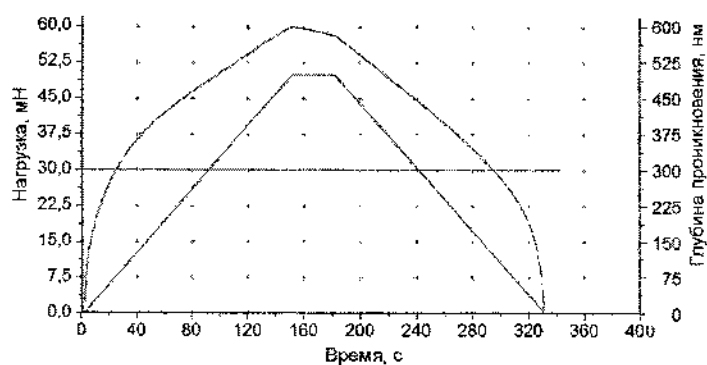


Рис. 8. Зависимость силы трения, коэффициента трения (а) и глубины проникновения кантилевера (б) от приложенной нагрузки после шестого прохода



*a*



*б*

Рис. 9. Кинетика индентирования (*a*) и P-h диаграмма (*б*) анодированной системы Ta/Al

### Заключение

Методами вакуумного напыления и электрохимического анодирования в 0,2 М растворе ИЦК с последующим реанодированием до более высокого напряжения сформированы анодно-оксидные столбиково-матричные наноструктуры. Установлено, что столбиково-матричная пленка состоит из

сплошного слоя плотного АОТ, расположенного под слоем пористого АОА, поры которого заполнены столбиковым АОТ. Высотой АОТ можно управлять через изменение напряжения реанодирования. Определена зависимость между исходными металлическими пленками тантала и алюминия и напряжением реанодирования, при которых столбики АОТ полностью заполняют поры АОА, но не переполняют их, в результате чего получается планарная беспористая наноструктура. Исследованы электрофизические характеристики тестовых МДМ-структур со столбиково-матричными пленками. Результаты исследований показали высокую добротность структур в частотном и температурном диапазонах. Также были получены результаты исследования микромеханических характеристик столбиково-матричных наноструктур, которые оказались сопоставимы со свойствами специальной нанокерамики.

Таблица 2. Микротвердость (Н) и модуль упругости ( $E_p$ ) композитной пленки при разных условиях индентирования

$P_{\text{max}}$ , мН	Глубина, h, нм	H, МПа	$E_p$ , ГПа
50	610	7056,2	93,5
30	460	4983,2	84,9
10	330	4630,7	87,0

### Литература

1. Mozalev A., Sakairi M., Saeki I., Takahashi H. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. Pp. 3155–3170.
2. Mozalev A., Gorokh G., Sakairi M., Takahashi H. The growth and electrical transport properties of self-organized metal/oxide nanostructures formed by anodizing Ta-Al thin-film bilayers // *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40. Pp. 6399–6407.
3. Mozalev A., Mozaleva I., Sakairi M., Takahashi H. Anodic film growth on Al layers and Ta-Al metal bilayers in citric acid electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. Pp. 5065–5075.
4. Mozalev A., Smith A.J., Borodin S., Plihaika A., Hassel A.W., Sakairi M., Takahashi H. Growth of multioxide planar

film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Pp. 935–945.

5. Mozalev A., Sakairi M., Takahashi H. Structure, Morphology and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. Pp. F257–F268.

6. Solovei D., Gorokh G., Mozalev A. The growth of porous alumina films of the ordered surface morphologies by multi-step anodizing process // 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Book of Abstracts. 2004. Vol. II. P. 1023.

7. Мозалев А.М., Плиговка А.Н., Крупко А.О. Высокочастотные интегральные конденсаторы с наноструктурными анодно-оксидными диэлектриками // *Нанотехника*. 2011. № 3. С. 65–73.

8. Ханин С.Д. Проблемы электрофизики металлоксидных конденсаторных диэлектриков // *Обзоры по электронной технике. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты*. 1990. Вып. 1: *Электроника*. 57 с.

9. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / М.–Л.: Гос. изд-во технико-теоретич. лит-ры, 1947. – 257 с.

10. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.: Мир. 1981. 527 с.

11. Oliver W.C., Pharr G.M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of materials research*. 1992. № 6. Pp. 1564–1583.

## СИНЕРГЕТИКА СОТРУДНИЧЕСТВА

Диссертационная работа Шилагарди явилась первым совместным научным проектом, в котором он выступил как главное действующее лицо. Этот проект оказался успешным не только потому, что закончился получением исполнителем ученой степени кандидата физико-математических наук, но и тем, что им был освоен ряд методов исследования, сформирован устойчивый круг единомышленников и друзей. Приверженность Шилагарди к научному поиску, напористость его характера, устремленность к достижению поставленной цели и личное обаяние определили подписание в 1990 году межвузовского соглашения между Монгольским и Белорусским государственными университетами и открытие нового этапа взаимодействия монгольских и белорусских ученых. В дальнейшем последовали договоры между Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (БРФФИ) и Фондом науки и технологий Монголии (ФНТМ), расширение сферы сотрудничества на академические институты обеих стран, а затем подписание межправительственного соглашения и создание Белорусско-монгольской комиссии по научно-техническому сотрудничеству.

*Из воспоминаний Шилагарди: «Моиими главными учителями были советские люди. Моя учительница по русскому языку – Нина Дмитриевна Никольская, по физике – профессора МГУ Игорь Борисович Боровский, Евгений Максович Авербах, а также руководитель моей диссертации профессор БГУ, член-корреспондент АН Беларуси Валентин Дмитриевич Ткачев. Они ввели меня в большую науку. Я всегда вспоминаю их с большим уважением и благодарностью. Мои самые светлые годы были годы студенчества и аспирантуры. Особенно обучение в МГУ и БГУ у меня оставило неизгладимые впечатления. Это были годы прозрения, именно тогда я почувствовал величие Советского Союза».*

В девяностые годы совместные проекты под руководством профессора Г. Шилагарди и автора настоящей статьи включали исследования массопереноса и фазообразования в металлических слоистых пленках при воздействии ускоренных ионов, а также методические вопросы отбора и подготовки научных кадров.

С начала 2000-х годов совместные проекты были посвящены модификации металлов и полимеров углеродными наночастицами (фуллеренами, углеродными нанотрубками и многослойным графеном).

В рамках договоров, подписанных БГУ и БРФФИ с НУМ и ФНТМ, автору этих строк довелось принимать непосредственное участие во многих мероприятиях по их реализации: участвовать в организации Международных конференций, проводимых в Улан-Баторе и Минске, выступать с докладами и лекциями, участвовать в выполнении совместных межвузовских проектов и в проектах, поддержанных фондами фундаментальных исследований.

Известна шутка: «Каждый проект имеет пять этапов. В первый этап строятся грандиозные планы. В период второго этапа создается пропагандистская шумиха о полезности и результативности проекта. Третий этап характеризуется неразберихой: и в плане достижений, и в плане соответствия с тем, на что надеялись, и в персональном плане – кто что сделал или кто чего не сделал. В результате четвертого этапа награждаются непричастные. А на пятом, заключительном, этапе наказываются невиновные». К счастью, в наших совместных с Шилагарди проектах все шло последовательно, четко и никакой неразберихи не было. По всем направлениям выполненные под руководством Шилагарди проекты имели значимые научные результаты.

В частности, при изучении фуллеренсодержащих композитов было показано, что фуллерены  $C_{60}$ , введенные в полистирол активно взаимодействуют с окружающими молекулами матрицы, вызывая изменения в оптических спектрах материала (сдвиг границы пропускания, изменение характера спектра).

При совместной конденсации в вакууме получен титан-фуллереновый сплав, который сочетает высокие прочностные характеристики, низкий коэффициент трения, высокую биологическую совместимость, низкую адгезию клеток крови. Для некоторых соотношений металл-фуллерен доказана возможность получения новых фаз (неизвестных ранее химических соединений).

Показано, что в пленках  $Me-C_{60}$  проявление полос поглощения плазмонного резонанса (ППР) наблюдается при достижении пороговых значений поверхностной плотности



металла. Спектральное положение, форма и интенсивность полос плазмонного резонанса для таких образцов зависят от долевых соотношений компонентов и поверхностной плотности материалов. Полосы ППР для наноструктур Me-C<sub>60</sub> расширены и смещены в коротковолновую область по сравнению со структурами чистого металла, что обеспечивает поглощение больших мощностей. Последнее возможно использовать в биомедицине (например, для уничтожения раковых опухолей).

Показаны возможности модификации полимерных и металлических материалов малыми дозами углеродных наночастиц, что может иметь применение в технологических процессах. Разработаны рекомендации по применению материалов, состоящих из углеродных наночастиц и металла, для использования в качестве сенсоров.

Разработана методика, позволяющая воспроизводимо изготавливать металл-фуллереновые пленки с заданной степенью легирования. Установлены зависимости оптической и электрической проводимости, колебательной и электронной структуры, оптических параметров пленок фуллеритов от уровня допирования и дозы радиационного воздействия.

Выявлено, что для использования в тензочувствительных элементах наиболее приемлемы пленки, имеющие толщины 30–50 нм, коэффициенты тензочувствительности таких пленок имеют значения 20–40. Отметим, что в широко применяемых платиновых тензодатчиках коэффициент тензочувствительности равен 1,6. Пленки Au-C<sub>60</sub> обладают наилучшей временной стабильностью, несколько худшую временную стабильность имеют пленки Ti-C<sub>60</sub>. Для применений при температурах, не превышающих 120°C, могут использоваться так же пленки Cu-C<sub>60</sub>.

Определены условия формирования наноструктурированных композитов на основе фуллеридов металлоценов с достаточно равномерным распределением нанокристаллов фуллерида по размерам. Разработана методика изготовления образцов материалов с различным содержанием фуллеренов и их комплексов с металлоценами в полимерной матрице.

Установлено, что воздействие ускоренными электронами на пленки чистого полистирола и полистирола, модифицированного фуллеренами, а так же комплексами фуллеренов с металлоценами

вызывает качественно различные изменения свойств образцов разного типа: 1) степень деполяризации при воздействии ускоренными электронами для всех пленок возрастает; 2) коэффициент двунаправленного отражения горизонтального и вертикального азимута образцов  $PS-C_{60}(Fe(C_6H_5)_2)_2$  и чистого полистирола уменьшается, а пленок  $PS-C_{60}$  повышается. Показано, что такие образцы могут быть активными элементами радиационных сенсоров. «Мы не только дружим, но и делаем большую науку, – говорит профессор Г. Шилагарди. И это правда.



Выступление профессора Г. Шилагарди после вручения ему премии НУМ за лучшую научную работу

В последнее десятилетие успешно выполнен ряд совместных научных проектов с участием академика С.А. Жданка и доцента Э.М. Шпилевского (ИТМО), профессора Н.А. Поклонского, доцентов В.А. Ярмолевича и Н.М. Лапчук (БГУ) и профессоров Г. Шилагарди, Р. Голбадрах и Д. Тимур-Батора (НУМ). Это сотрудничество обеспечило появление более 60 совместных

научных публикаций. Представители Беларуси и Монголии принимали участие в организации Международных конференций, проводимых в г. Минске (Цоохуу Х., Шилагарди Г.), и в г. Улан-Баторе (академик В.А. Орлович, академик О.Г. Пенязков, профессора В.И. Прокошин и Э.М. Шпилевский).

Благодаря дипломатическим способностям профессора Г. Шилагарди, взаимодействие белорусских и монгольских ученых расширяется. Сотрудничество и совместные проекты начинались с физиков. Теперь тематика охватывает многие направления естествознания и подключает гуманитарные науки (физика, математика и информатика, технические науки, химия и науки о Земле, биологические, медицинские и аграрные науки, гуманитарные науки). К сотрудничеству подключились химики, энергетики, биологи, экономисты. В сферу сотрудничества, кроме физического факультета БГУ и Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, с белорусской стороны включились: Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Научно-практический центр НАНБ по материаловедению, Институт экспериментальной ботаники им. В.Ф. Купревича НАНБ, Центральный ботанический сад НАНБ, Институт экономики НАНБ, а с монгольской стороны – Институт Национального развития при Администрации Президента Монголии и Институт химии и химической технологии АН Монголии.

Делегации НУМ неоднократно бывали в Беларуси. Здесь побывали генеральный секретарь по науке и технологиям при Премьер-министре Монголии, проф. Цоохуу Х., проректор по научной части проф. Р. Самьяа, консул Монголии С. Цогоо, профессора Г. Шилагарди, Р. Голбадрах и Д. Тимур-Батор. В ходе визитов выявлен ряд направлений, вызывающих взаимный интерес: наноструктурные материалы и нанотехнологии, экологические сенсоры, современные способы использования низкокалорийных углей, сушка сельхозпродукции, лекарственные препараты, металлургия, производство стекла, фарфора и кремния, малая энергетика, атомная энергетика, деревообработка.

С Г. Шилагарди мы дружим почти 50 лет. Мы хорошо знаем друг друга, многие вопросы за это время обсудили: и научные, и житейские, и философские, и политические.

В наших с Шилагарди разговорах мы стараемся доказать справедливость того или иного утверждения, дополняя друг друга новыми аргументами, и практически никогда, не становимся на противоположную позицию, доказывая ложность утверждения собеседника. Такой способ дискуссий нам кажется наиболее продуктивным. Его мы используем, когда оттачиваем определения терминов для задуманного нами физического толкового словаря, так поступаем, уточняя уже привычные понятия. Например, что есть ум, что называть мудростью? Ум – это способность человека видеть причинно-следственные связи, а мудрость это способность оценивать пользу последствий своего умного выбора не только для себя. Но требуются уточнения. Нынешние олигархи, готовые за лишний миллион долларов загубить планету, тоже ребята умные. Мудрый человек всегда умный, а вот умный не обязательно мудрец.

Жизненные принципы Шилагарди базируются на переплетении двух философий: диалектического материализма и монголо-китайского буддизма.

Шилагарди атеист, но все же следует некоторым буддистским канонам. Он считает, что люди обладают ограниченным количеством энергии, и если они направляют слишком большую ее часть на один объект, то у них не хватает ее на другое, что приводит к потере душевного равновесия. «Вера в правоту и необходимость твоих действий придает силы, чтобы преодолеть любые удары судьбы», – убежден Г. Шилагарди.

Чтобы избежать страданий и неприятностей в жизни, необходимо придерживаться, так называемого, восьмеричного пути, который подразумевает: 1) правильное понимание, 2) правильное побуждение, 3) правильную речь, 4) правильное поведение, 5) правильный образ жизни, 6) правильные устремления, 7) правильное мышление, 8) правильное созерцание.

Нельзя сказать, что Шилагарди всегда и везде руководствуется догмами восьмеричного пути. Он человек творческий и наделен природой умом и интуицией, которые обеспечивают правильную ориентацию в любой сложившейся ситуации. Более того, догмы предполагают рациональность действий, чем обесцвечивают жизнь. Шилагарди, как любой человек, подвержен эмоциям. Он человек увлеченный, с широким

диапазоном чувств, личность яркая, что само собой включает иррационализм поступков. Однако его иррационализм далеко не отклоняется от магистральной линии восьмеричного пути, идеология которого заложена с детства.

Шилагарди оптимист. Он любит напоминать слова Циолковского: «Невозможное сегодня, станет возможным завтра», однако откладывать дела на завтра не в его правилах.

Он никогда не стремился к пьедесталам, которые выше его достижений. Большинству людей всегда не хватает или времени или денег. К этому большинству Шилагарди не относится. Он всегда успевает, а в долги не залазит.

Он глубоко знает русскую литературу, особо ценит в ней искренность и мудрость. Политические перемены рекомендует оценивать по критерию, высказанному А.С. Пушкиным: «Признавать только такие политические преобразования, которые приводят к повышению нравственности». Он не волнуется о мелочах, но помнит, что большая часть жизни состоит из мелочей.

С Шилагарди легко общаться. Он умеет слушать, не перебивая. Говорит, как правило, не обвиняя, даже когда не согласен. В его правилах доводить дело до конца, не жалуясь на трудности и обстоятельства. Если он обещает, то не забудет выполнить без напоминания. Еще двумя замечательными качествами обладает Шилагарди: он предупредителен и умеет прощать оплошности других, никогда не напоминая им о причиненных обидах. Он не усматривает злого умысла в том, что вполне объяснимо простой оплошностью или глупостью поступков других. Он уверен, что студенты, которых он учит, потенциально способны его чему-нибудь научить. И он постоянно учится и не допускает, чтобы ситуация значила для него больше, чем взаимоотношения.

Шилагарди имеет строго выстроенную для себя шкалу ценностей. Схематично эту шкалу можно представить в виде концентрических окружностей, похожих на мишень. В центре «круг абсолюта». В нем находятся ценности, которыми он не может пожертвовать ни при каких обстоятельствах. В следующем круге то, что для него «очень важно». Дальше – «важно», «интересно» и т.д. до белого пространства, которое в мишенях называется «молоко», а у него там находится все то, до чего ему

нет никакого дела. «С пола упасть нельзя», – говорит он. По-видимому, приверженность к своей шкале ценностей рождает у Шилагарди умение создавать атмосферу честности, дружелюбия, преданности делу, а не начальству.

Известна притча: «Трое мужчин толкают тяжело нагруженные тачки. Каждому задают один и тот же вопрос: «Что ты делаешь?», но получают разные ответы. Один ответил: «Да вот, целый день вынужден здесь корячиться, пропади оно пропадом». Второй сказал: «Так я зарабатываю на пропитание своей семьей». На тот же вопрос третий ответил: «Я строю величественный храм. Сюда будут приходить люди со всей округи!»

Что бы ни делал Шилагарди, он всегда строит величественный храм. Он всегда энергичен и бодр, в его глазах, как и прежде, светятся искорки любви, а с лица редко исчезает улыбка. У него есть любимая работа, семья, дети и внуки, дача, ученики и много, много друзей. Он по-прежнему мечтает и планирует, думает, читает и пишет, сеет и собирает урожай, радуется солнцу и облакам, весенним всходам дачных посевов и успехам своих учеников. Жизнь продолжается!

Э.М. Шпилевский

**Публикации по результатам совместных проектов  
Монголия – Беларусь**

1. Adashkevich S.V., Smychnic A.D., Stelmakh V.F., Frolov G.D., Shilagardi G., Demberel L., Galbadrah R., Enkhtor L. Динамические явления в углях // Proceedings of International School on Contemporary Physics-II (ISCP-II). Ed. by G. Khuukhenkhuu. – University Press, Ulaanbaatar, Mongolia, 2002. Pp. 105–111.
2. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Шилагарди Г., Дэмдэрэл Л., Галбадрах Р., Энхтер Л., Мунхцэцэг С. Фуллерены, фуллереноподобные структуры. Ulaanbaator: University Press, 2002. Pp. 93–104.
3. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Матвеева Л.А., Шилагарди Г., Галбадрах Р., Дэмдэрэл Л., Энхтер Л., Фуллерены в биомедицине. Ulaanbaator: University Press, 2002. Pp. 117–122.
4. Shpilevsky E.M. Fullerenecontaining materials: achievement and prospects // International School on Contemporary Physics. 9–19 September 2002, Ulaanbaatar, Artsoft, 2002. P. 67.
5. Prokoshin V.I., Stelmakh V.F., Shpilevsky E.M., Tsoohuu H., Shilagardi G., Enhtor L. Fullerenes and fullerene-like structures // International School on Contemporary Physics. 9–19 September 2002, Ulaanbaatar, Artsoft, 2002. P. 65.
6. Shpilevsky M.E., Shpilevsky E.M., Shilagardi G., Galbadrah R., Demberel L. Fullerenes in biomedicine // International School on Contemporary Physics. 9–19 September 2002, Ulaanbaatar, Artsoft, 2002. P. 68.
7. Шпилевский Э.М., Матюшков В.Е., Дрозд А.С., Шилагарди Г., Цоохуу Х. Механические свойства покрытий на основе углеродных наполнителей. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. материалов III международного симпозиума. Минск, 22–25 июня 2004 г. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 190–192.
8. Shpilevsky E.M. Radiating physics of metal fullerenes // III International School on Contemporary Physics. 8–15 August, 2004, Ulaanbaatar, Mongolia. Pp. 73–75.

9. Shpilevsky E.M., Shilagardi G., Prokoshin V.I., Tsookhuu Kh. Physico-chemical properties of the modification by fullerenes polythene // III International School on Contemporary Physics. 8–15 August, 2004, Ulaanbaatar, Mongolia. Pp. 71–72.

10. Stelmakh V.F., Shpilevsky E.M., Shilagardi G. EPR Study fullerene containing materials // III International School on Contemporary Physics. 8–15 August, 2004, Ulaanbaatar, Mongolia. Pp. 69–70.

11. Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Ахремкова Г.С. Механические и трибологические свойства полиэтилена высокого давления, модифицированного фуллеренами // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. С. 218–228.

12. Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Ахремкова Г.С., Шилагарди Г. Структура и трибологические свойства полиэтилена высокого давления, модифицированного углеродными наночастицами // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб -- 2005)». Гомель, 18–21 июля 2005 г.

13. Zhdanok S.A., Shpilevsky E.M., Shilagardi G., Tsookhuu Kh., Stelmakh V.F. Formation of metal-fullerene structures. Ulaanbaator: University Press, 2005. Pp. 117–126.

14. Zhdanok S.A. Stelmakh V.F., Shpilevsky E.M., Shilagardi G., Stelmakh V.F., Physical properties of metal-fullerene materials. Ulaanbaator: University Press, 2005. Pp. 127–134.

15. Жданок С.А., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М., Адашкевич С.В., Акунец В.В., Шилагарди Г., Мунхцэцэг С., Галбадрах Р., Ванчинхуу Ж., Энхтур Л., Дэмбэрэл Л., Эрдэнэбат С. ЭПР-спектроскопия углеродных низкоразмерных систем // Proceedings of International School on Contemporary Physics-III (ISCP- III) / Ed. by G. Khuukhenkhuu, P. Munkhbaatar. – Ulaanbaatar, Mongolia, University Press, 2005. Pp. 277–281.

16. Жданок С.А., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М., Адашкевич С.В., Акунец В.В., Шилагарди Г., Мунхцэцэг С., Галбадрах Р., Ванчинхуу Ж., Энхтур Л., Дэмбэрэл Л., Эрдэнэбат С. ЭПР-спектроскопия углеродных нанотрубок // Proceedings of International School on Contemporary Physics-III (ISCP-III) / Ed. by



G. Khuukhenkhuu, P. Munkhbaatar. Ulaanbaatar, Mongolia, University Press, 2005. Pp. 282–285.

17. Жданок С.А., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М., Адашкевич С.В., Акунец В.В., Шилагарди Г., Мунхцэцэг С., Галбадрах Р., Ванчинхуу Ж., Энхтур Л., Дэмбэрэл Л., Эрдэнэбат С. ЭПР-спектроскопия углеродных волокон // Proceedings of International School on Contemporary Physics-III (ISCP-III). Edited by G. Khuukhenkhuu, P. Munkhbaatar. Ulaanbaatar, Mongolia, University Press, 2005. Pp. 286–290.

18. Шилагарди Г., Адашкевич С.В., Акунец В.В., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М. Особенности спектроскопии ЭПР углеродных материалов. Ulaanbaator: University Press, 2005. Pp. 135–142.

19. Шпилевский Э.М. Шилагарди Г., Адашкевич С.В., Акунец В.В., Стельмах В.Ф. EPR study of carbon nanotubes. Ulaanbaator: University Press, 2005. Pp. 143–152.

20. Zhdanok S.A, Stelmakh V.F, Shpilevsky.E.M., Shilagardi G., Akunets V.V., Munkhtsetseg S., Galbadrakh R., Enkhtur L., Demveral L. EPR Study carbon nanomaterials. Ulaanbaator: University Press, 2005. Pp. 153–159.

21. Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Мунхцэцэг С., Ганзориг Ч., Галбадрах Р., Шилагарди Г., Цоохуу Х., Энхтур Л., Ванчинхуу Ж., Эрдэнэбат С., Эрдэнэ Очир Г., Дэлгэрцэцэг Б. Спектры поглощения растворов органического полупроводника и фуллеренов // Углеродные наноструктуры. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. С. 364–370.

22. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Prokoshin V.I., Shilagardi G., Tsookhuu Kh. Effect of external actions on physico-chemical properties of structures containing carbon nanoparticles // International conference on contemporary physics - IV. Book of abstracts. August 13–20, 2007. Ulaanbaator: NUM. 2007. Pp. 29–30.

23. Shpilevsky E.M. Diffusion in nanostructure materials // Ulaanbaator: University Press, 2007. Pp. 61–62.

24. Galbadrakh R., Shilagardi G., Enkhtur L., Tsookhuu Kh., Shpilevsky E.M., Munkhtsetseg S., Erdene-Ochir G., Ganzorig Ch., Heume-ilBaek, Changhee Lee. Three color white organic light-emitting diode based on single hole blocking layer // Наночастицы в

конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: Изд. Центр БГУ, 2008. С. 83–92.

25. Шилагарди Г., Галбадрах Р., Цоохуу Х., Ванчинхуу Ж., Энхтур Л., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Мунхцэцэг С. ЭПР-спектроскопия углеродных низкоразмерных систем // Proceedings of the workshop on investigations and applications of carbon and carboncontaining compounds. Ulaanbaator: National University of Mongolia, 2008. Pp.11–13.

26. Шилагарди Г., Галбадрах Р., Энхтур Л., Ванчинхуу Ж., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Мунхцэцэг С. Фуллерены и фуллереносодержащие материалы // Proceedings of the workshop on investigations and applications of carbon and carboncontaining compounds. Ulaanbaator: National University of Mongolia, 2008. Pp. 60–78.

27. Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Цоохуу Х., Галбадрах Р., Энхтур Л., Ванчинхуу Ж. Фуллерены и фуллериты в полимерной и керамической матрицах // Монгол физик. 2009, № 309 (15). С. 37–41.

28. Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Левшунова Е.В., Баярчимэг Л., Товжаргал Н., Энхтур Л., Галбадрах Р. Фуллерен ба нано хоолой гоорчанар жуулсан полистиролийн физик шинжчанаар // Монгол физик. 2009. № 309 (15). С. 85–88.

29. Адашкевич С.В., Баев В.Г., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф., Шилагарди Г., Цоохуу Х. Спектроскопия ЭПР каменных углей низкой степени метаморфизма // II Международная научно-техническая конференция «Альтернативные источники сырья и топлива»: сб. тез. докл. Минск: БГТУ, 2009. С. 66.

30. Адашкевич С.В., Баев В.Г., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф., Шилагарди Г., Мунхцэцэг С., Галбадрах Р., Цоохуу Х., Энхтур Л. Особенности радиоспектроскопии каменных углей низкой степени метаморфизма. МУИС, Эрдэм Шинжилгээнийбичиг // Физик. 2009. № 309 (15). С. 51–55.

31. Munkhtsetseg S., Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Khomich A.V., Shilagardi G., Erdenebat S. Munkhtsetseg S. EPR study of some Mongolian coals // Mongolian National University, Scientific Writing, Physics. 2009. № 309 (15). Pp. 4–9.

32. Bavarchimeg L., Adashkevich S.V., Lapchuk N.M., Stelmach V.F., Shilagardi G., Bavarchimeg L. Relative temperature dependence on physical quality variance when characterizing coal properties // Mongolian-German Workshop on Advanced Materials. September 27–30, 2010. Ulaanbaatar, Mongolia. Book of Abstracts. Pp. 97–98.

33. Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Шилагарди Г. Особенности структуры металл-фуллереновых пленок, полученных в вакууме из совмещенных атомно-молекулярных потоков // Монгол физик. 2010. № 310 (6). С. 41–46.

34. Шпилевский Э.М. Наноматериалы и нанотехнологии: успехи, надежды и опасения // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. материалов V междунар. науч.-техн. конф. 15–17 сентября 2010. г. Минск. Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2010. Кн. 3. С. 301–308.

35. Zhdanok S.A., Shpilevsky E.M., Shpilevsky M.E., Shilagardi G. The structure features of metal-fullerene films obtained in vacuum from the combined atomic-molecular flow // International conference «From particle physics to nanotechnology». May, 31 – June, 6, 2010. Ulaanbaator: MNAS. 2010. P. 35.

36. Баярчимэг Л., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Шилагарди Г., Хандмаа Ц. Парамагнитные свойства многостенных нанотрубок // 1st Franco-Mongolian workshop on material science: Theoretical and Experimental aspects. Ulaanbaator: NUM. 2010. Pp. 92–94.

37. Баярчимэг Л., Шпилевский Э.М., Комаров Ф.Ф., Стельмах В.Ф., Адашкевич С.В., Шилагарди Г., Хандмаа Ц. Магниторезонансные свойства углеродных нанотрубок // «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». Мн.: Изд. центр БГУ, 2011. С. 338–344.

38. Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Васильев И.И., Шилагарди Г., Тимур-Батор Д. Тензоэлектрические свойства пленок Cu-C<sub>60</sub> и Ti-C<sub>60</sub> // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. междунар. науч. конф. г. Минск, 18–21 октября 2011 г. Минск: Вараксин, 2011. Т. 3. С. 291.

39. Баярчимэг Л., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф., Шилагарди Г., Хандмаа Ц. Парамагнитные свойства многостенных нанотрубок // 1st Franko-Mongolian Workshop on Material Science:

Theoretical and Experimental Aspects. Ulan-Baator: MonSU, 2011. Pp. 92–94.

40. Баярчимэг Л., Шпилевский Э.М., Комаров Ф.Ф., Стельмах В.Ф., Адашкевич С.В., Шилагарди Г., Хандмаа Ц. Магниторезонансные свойства углеродных нанотрубок // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. статей / редкол.: П.А. Витязь [и др.]. Мн.: Изд. Центр БГУ, 2011. С. 338–344.

41. Шпилевский Э.М., Шпилевский М. Э., Васильев И.И., Шилагарди Г., Тимур-Батор Д., Эрдэнэбаатор Д., Хандмаа Ц. Электрические и тензoeлектрические свойства материалов и структур на основе металлов и фуллеренов. МУИС-ийн Эрдем Шинжилгээний Бичиг // Физик. 2012. № 362 (17). С. 75–77.

42. Стельмах В.Ф., Адашкевич С., Шилагарди Г., Цоохуу Х., Мунхцэцэг С., Лапчук Н.М., Тимурбатор Д., Эрдэнэбаатор Д., Хандмаа Ц. Особенности парамагнетизма образцов бурого угля при их термической деструкции // International Conference on Material Science (ICMS2012), 20–23 August 2012, Ulaanbaatar. Pp. 83–87.

43. Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Шилагарди Г. Электрические и термоэлектрические свойства тонких пленок титан-фуллерен // Вакуумная техника, материалы и технология. М.: ФГУП «НИИ вакуумной техники им. С.А. Векшинского», 2012. С. 111–115.

44. Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Баярчимэг Л., Энхтур Л., Галбадрах Р. Фуллерен ба нано хоолой гоорчанар жуулсан полистиролийн физик шинжчанаар // Монгол физик. 2013, № 354 (8). С. 87–90.

45. Шпилевский Э.М., Солдатов А.Г., Шилагарди Г., Дондог Х., Цоохуу Х., Даваасамбуу Ж., Тимур-Батор Д. Фуллерены и фуллериды металлоценов в полимерной матрице // Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2013. С. 127–132.

46. Шпилевский Э.М., Филагов С.А., Шилагарди Г. Фуллерены  $C_{60}$  в полимерной матрице. Полимерные композиты и трибология // Тезисы междунар. науч.-техн. конф. Гомель, 24–27 июня 2013. Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2013. С. 93–94.

47. Penyazkov O.G., Shpilevsky E.M., Shilagardi G. The containing carbon nanoparticles materials: progress and hope // Book of abstracts 3rd International Conference on Materials Science. August 18–21, 2014. Ulaanbaator: NUM, 2014. Pp. 18–21.

48. Shpilevsky E.M., Filatov S.A., Batirev E.V., Soldatov A.G., Shilagardi G., Nyamdulam R. Properties of the modified fullerenes and their complexes with metallocenes polystyrene // Book of abstracts 3rd International Conference on Materials Science. August 18–21, 2014. Ulaanbaator: NUM, 2014. Pp. 55–56.

49. Адашкевич С.В., Киранов В.С., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф., Федорук Г.Г., Фролков Г.Д., Хусейн Нур Али, Шилагарди Г. Зависимость фактора углеродных наноструктур от степени метаморфизма // Наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2014. С. 197–203.

50. Munkhtsetseg S., Lapchuk N.M., Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Tsookhuu Kh., Shilagardi G., Tsogbadrakh N., Oleshkevich A.N. CW-EPR study of natural Mongolian coals // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2014. – С. 11–15.

51. Munkhtsetseg S., Lapchuk N.M., Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Tsookhuu Kh., Shilagardi G., Tsogbadrakh N., Lapchuk T.M. Advanced pulse EPR study of natural mongolian coals // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. Минск: БГУ, 2014. С. 15–19.

52. Шпилевский Э.М., Замковец А.Д., Шпилевский М.Э., Филатов С.А., Шилагарди Г. Спектральное проявление плазмонного резонанса в металл-фуллереновых наноструктурах // Вакуумная техника, материалы и технологии. М.: Новелла, 2015. С. 170–175.

53. Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Г. Шилагарди Г., Хандмаа Ц., Богорош А.Т. Структурирование полимеров фуллеренами // Полимерные композиты и трибология. Гомель: ИММС НАН Беларуси. 2015. С. 12.

54. Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Г. Шилагарди Г., Тувшинтур П., Богорош А.Т. Фуллереносодержащие материалы:

свойства и возможные применения // Перспективные материалы и технологии. Витебск: ИТА НАН Беларуси. 2015. С. 120–123.

55. Пенязьков О.Г., Шпилевский Э.М., Шилагарди Г., Тувшинтур П. Материалы, содержащие фуллерены: достижения и надежды // Наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2015. С. 6–13.

56. Шпилевский Э.М., Пенязьков О.Г., Шилагарди Г., Даваасамбуу Ж., Цоохуу Х. Полимеры, модифицированные фуллеренами // Наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2015. С. 14–29.

57. Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Шилагарди Г., Тувшинтур П., Хандмаа Ц. Некоторые применения фуллерен-содержащих материалов // Наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2015. С. 30–34.

58. Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Филатова О.С., Шилагарди Г., Цоохуу Х., Тувшинтур П. Покрытия для эндопротезов, содержащие углеродные наночастицы // Наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2015. С. 35–42.

59. Шпилевский Э.М., Филатов С.А., Бариев Е.В., Солдатов А.Г., Шилагарди Г., Нямдулам Р. Получение химических соединений фуллеренов с металлоценами // Наночастицы в конденсированных средах. Сб. науч. статей. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2015. С. 43–51.

Научное издание

**НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск: Э. М. Шпилевский

---

Подписано в печать 15.07.2015.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.  
Гарнитура Times New Roman.  
Усл. печ. л. 9,13. Уч.-изд. л. 8,72.  
Тираж 60 экз. Заказ 28.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/275 от 04.04.2014.  
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20

10/10/20