

## 18 - Материаловедение (включая наноматериалы)

Ани Инна Александровна, магистрант 2 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Исследование микроструктуры никель-алмазных гальванических покрытий**  
Чиганова Галина Александровна, д.т.н.  
e-mail: [nusenok\\_88@mail.ru](mailto:nusenok_88@mail.ru) стр. 583

Аникеев Никита Андреевич, 5 курс  
Волгоград, Волгоградский государственный университет, физико-технический институт  
**Исследование процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила**  
Запороцкова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [ni-ki-t@mail.ru](mailto:ni-ki-t@mail.ru) стр. 584

Бабицкий Николай Александрович, аспирант  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения  
**Новые оксидные фазы в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$**   
Жереб Владимир Павлович, д.х.н.  
e-mail: [babickiy86@mail.ru](mailto:babickiy86@mail.ru) стр. 584

Бервено Александр Викторович, аспирант 2 года обучения  
Кемерово, Институт углеродной химии и химического материаловедения  
**Кинетические и сорбционные свойства адсорбентов из углей Кузбасса**  
Бервено Виктор Петрович, к.х.н.  
e-mail: [bav53@list.ru](mailto:bav53@list.ru) стр. 586

Вилькеева Динара Эльдаровна, 5 курс  
Волгоград, Волгоградский государственный университет, физико-технический институт  
**Исследование сенсорных свойств модифицированной углеродной нанотрубки в отношении наркотического вещества фенамина**  
Запороцкова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [vidinara@mail.ru](mailto:vidinara@mail.ru) стр. 588

Власенко Анна Александровна, 6 курс  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, химико-металлургический институт  
**Исследование атомной и электронной структуры сверхтонких пленок на основе нитрида бора и оценка их термодинамической стабильности**  
Кузубов Александр Александрович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [annavlasenko7@gmail.com](mailto:annavlasenko7@gmail.com) стр. 588

Волков Петр Вячеславович, аспирант  
Челябинск, Челябинский государственный педагогический университет, физический институт  
**Методы контроля качества резонаторов из плавленого кварца**  
Брызгалов Александр Николаевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [peter-007@mail.ru](mailto:peter-007@mail.ru) стр. 590

Воробьев Максим Олегович, аспирант 1 года обучения  
Тамбов, Тамбовский государственный университет, институт математики, физики и информатики  
**Исследование соотношений упругой и пластической деформаций в микро- и наноконтактах твердых тел методом динамического наноиндентирования**  
Тюрин Александр Иванович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [vorob--yov@mail.ru](mailto:vorob--yov@mail.ru) стр. 591

Высотин Александр Владимирович, аспирант  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Влияние хромосодержащих нанопорошков оксида алюминия на фазовые превращения в микропорошке глинозема**

Чиганова Галина Александровна, д.т.н.  
e-mail: [alexvysotin88@gmail.com](mailto:alexvysotin88@gmail.com) стр. 593

Герасимчук Наталья Владимировна, аспирант  
Кемерово, Кемеровский государственный университет, физический  
**Оптические свойства наночастиц металлов при взаимодействии с красителями**

Звиденцова Надежда Семёновна, к.х.н.  
e-mail: [natasha-g@list.ru](mailto:natasha-g@list.ru) стр. 594

Гребенникова Наталья Владимировна, аспирант  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, инженерной физики и радиоэлектроники  
**Исследование композиционных наночастиц гидрида магния с углеродом, содержащих титан или никель**

Чурилов Григорий Николаевич, д.т.н.  
e-mail: [nevzgod@list.ru](mailto:nevzgod@list.ru) стр. 595

Гущинский Андрей Анатольевич, аспирант  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения  
**Способ ввода модификатора в сплав-лигатуру методом механоактивации**

Скуратов Александр Петрович, д.т.н.  
e-mail: [aguschinskiy@mail.ru](mailto:aguschinskiy@mail.ru) стр. 597

Давлетшина Алиса Данисовна, аспирант 2 года обучения  
Уфа, Башкирский государственный университет, физико-технический институт  
**Структурные особенности двумерного суперионного проводника CuCrS<sub>2</sub>**

Акманова Гузель Рифкатовна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [davletshinaalisa@rambler.ru](mailto:davletshinaalisa@rambler.ru) стр. 598

Демин Виктор Александрович, аспирант 1 года обучения  
Москва, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, отдел новых методов биохимической физики  
**Исследование углеродных наноструктур УНТ-с60**

Чернозатонский Леонид Александрович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [demin\\_v\\_a@mail.ru](mailto:demin_v_a@mail.ru) стр. 600

Добросмыслов Сергей Сергеевич, аспирант 3 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Особенности физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств полупроводниковых материалов на основе SnO<sub>2</sub>**

Кирко Владимир Игоревич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [dobrosmislov.s.s@gmail.com](mailto:dobrosmislov.s.s@gmail.com) стр. 601

Емельянова Татьяна Юрьевна, 3 курс  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Исследование влияния кавитационной обработки на адгезионные свойства углеродных материалов**

Кашкина Людмила Васильевна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [zvetulkax@mail.ru](mailto:zvetulkax@mail.ru) стр. 602

Живулин Владимир Евгеньевич, аспирант 1 года обучения  
Челябинск, Челябинский государственный педагогический университет, физический  
**Модификация ИК спектров карбиноидных пленок при старении**

Песин Леонид Абрамович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [zhivulinve@mail.ru](mailto:zhivulinve@mail.ru) стр. 604

Живулин Дмитрий Евгеньевич, аспирант 1 года обучения  
Челябинск, Челябинский государственный педагогический университет, физический  
**Механизмы упрочнение кристаллов калий - гадолиний вольфрамата  $KGd(WO_4)_2:Nd_3+$**   
Брызгалов Александр Николаевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [zhivulin-74@mail.ru](mailto:zhivulin-74@mail.ru) стр. 605

Зеленцов Никита Александрович, аспирант 2 года обучения  
Иркутск, Иркутский государственный университет, физический  
**Особенности работы СЗМ NanoEducator**  
Просекин Михаил Юрьевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [dietolife@gmail.com](mailto:dietolife@gmail.com) стр. 607

Ильясов Рафис Раисович, магистрант 1 года обучения  
Уфа, Башкирский государственный университет, физико-технический институт  
**Изменение структуры и твердости холоднокатаного сплава  $Al-5Mg-0,2Sc-0,08Zr$  при электроимпульсной обработке**  
Ситдииков Олег Шамилович, к.т.н.  
e-mail: [ilyasov@imsp.ru](mailto:ilyasov@imsp.ru) стр. 608

Кованцев Александр Сергеевич, аспирант 1 года обучения  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, физико-технический институт  
**Синтез алмазных пленок в плазме наносекундного импульсного разряда**  
Власов В. А., д.ф.-м.н.  
e-mail: [Alex.Kovancev@gmail.com](mailto:Alex.Kovancev@gmail.com) стр. 609

Колесникова Ксения Витальевна, 4 курс  
Красноярск, Сибирский государственный аэрокосмический университет, НОЦ ИКИВТ  
**Локальное анодное окисление гладкой поверхности Si (111) методом атомно-силовой микроскопии**  
Латышев Александр Васильевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [kolesnikovaksu@gmail.com](mailto:kolesnikovaksu@gmail.com) стр. 611

Корчагин Павел Сергеевич, аспирант 1 года обучения  
Орел, Орловский государственный университет, физико-математический  
**Исследование особенностей распределения дислокаций на поверхности монокристаллов висмут-сурьма**  
Марков Олег Иванович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [warpol@yandex.ru](mailto:warpol@yandex.ru) стр. 612

Кухта Катерина Викторовна, 4 курс  
Красноярск, Сибирский государственный аэрокосмический университет, НОЦ ИКИВТ  
**Исследование поверхности гетероэпитаксиальных композиций на основе гетероструктуры золото/кремний с помощью атомно-силового микроскопа**  
Латышев Александр Васильевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [katushka.56@mail.ru](mailto:katushka.56@mail.ru) стр. 613

Лаврентьева Дарья Валерьевна, 5 курс  
Великий Новгород, Новгородский государственный университет, электроники  
**Метод управления характеристиками ферритового резонатора электрическим полем**  
e-mail: [dasha-lav@mail.ru](mailto:dasha-lav@mail.ru) стр. 615

Лаврентьева Ксения Валерьевна, 5 курс  
Великий Новгород, Новгородский государственный университет, электроники  
**Катушка индуктивности с электрическим управлением**  
Петров Владимир Михайлович, д.т.н.  
e-mail: [ksu55555@mail.ru](mailto:ksu55555@mail.ru) стр. 615

Ларина Мария Юрьевна, 5 курс  
Екатеринбург, Уральский федеральный университет, химический  
**Синтез катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)**  
Калилина Елена Григорьевна, Буянова Елена Станиславовна, к.х.н., к.х.н.  
e-mail: [larina\\_mariya@bk.ru](mailto:larina_mariya@bk.ru) стр. 616

Лобасов Александр Сергеевич, аспирант  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Численное моделирование конвективного теплообмена наножидкостей на основе частиц  $Al_2O_3$  в канале круглого сечения**  
Дектерёв Александр Анатольевич, к.т.н.  
e-mail: [perpetuityrs@mail.ru](mailto:perpetuityrs@mail.ru) стр. 617

Ломакин Максим Владимирович, магистрант 2 года обучения  
Кемерово, Кемеровский государственный университет, физический  
**Исследование электрического сопротивления сеток из однослойных углеродных нанотрубок**  
Шандаков Сергей Дмитриевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [maximius13@yandex.ru](mailto:maximius13@yandex.ru) стр. 618

Лютягина Надежда Андреевна, магистрант 1 года обучения  
Екатеринбург, Уральский федеральный университет, химический  
**Исследование электрической проводимости керамики YSZ и композита на её основе  $9\%Al+46\%Al_2O_3+45\%YSZ$**   
Буянова Е.С.; Калинина Е.Г., к.х.н.; к.х.н.  
e-mail: [bettyblue@inbox.ru](mailto:bettyblue@inbox.ru) стр. 619

Мартовицкий Евгений Владимирович, 1 курс  
Иркутск, Иркутский государственный университет, физический  
**Методика заточки зондов. Pt или W - что лучше?**  
Просекин Михаил Юрьевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [3plix@mail.ru](mailto:3plix@mail.ru) стр. 620

Мацынин Алексей Александрович, аспирант 2 года обучения  
Красноярск, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
**Магнитные свойства пленок MnGe разного состава, полученных твердофазным синтезом**  
Жигалов Виктор Степанович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [matsyninaa@gmail.com](mailto:matsyninaa@gmail.com) стр. 621

Меркеев Виталий Павлович, 6 курс  
Челябинск, Челябинский государственный университет, физический  
**Влияние режимов термостабилизации ПАН волокна на структуру и свойства углеродного волокна**  
Саунина Светлана Ивановна, к.ф.-м.н.  
e-mail: [VITM22@yandex.ru](mailto:VITM22@yandex.ru) стр. 622

Молотковская Наталия Олеговна, магистрант 2 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения  
**Смачивание поверхности изделий из аморфного кварца расплавом германия**  
Шиманский Александр Федорович, д.х.н.  
e-mail: [molatka@inbox.ru](mailto:molatka@inbox.ru) стр. 623

Морилова Виктория Михайловна, аспирант  
Челябинск, Челябинский государственный педагогический университет, физический  
**Исследование радиационной карбонизации поливинилиденфторида методами РФЭС и сканирующей электронной микроскопии**  
Песин Леонид Абрамович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [vika\\_m@list.ru](mailto:vika_m@list.ru) стр. 624

Павленко Анатолий Владимирович, 3 курс  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, научно-исследовательский институт физики  
**Многокомпонентные мультифункциональные поликристаллические материалы на основе бесвинцовых сегнетоэлектриков**  
Резниченко Лариса Андреевна, д.ф.-м.н.  
e-mail: [tolik\\_260686@mail.ru](mailto:tolik_260686@mail.ru) стр. 626

Петрикова Елизавета Алексеевна, аспирант 1 года обучения  
Томск, Институт сильноточной электроники СО РАН, -  
**Электронно-ионно - плазменная модификация поверхности силумина**  
Иванов Юрий Фёдорович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [elizmarkova@yahoo.com](mailto:elizmarkova@yahoo.com) стр. 627

Петрова Татьяна Ивановна, магистрант 2 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Адсорбция катионов меди наноалмазами детонационного синтеза**  
Чиганова Галина Александровна, д.т.н.  
e-mail: [tanechkaiff@mail.ru](mailto:tanechkaiff@mail.ru) стр. 629

Подшибякина Елена Юрьевна, магистрант 2 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения  
**Синтез диоксида кремния и изготовление керамических изделий на его основе**  
Симонова Наталья Сергеевна, к.т.н.  
e-mail: [epodshibyakina@yandex.ru](mailto:epodshibyakina@yandex.ru) стр. 630

Попов Андрей Николаевич, магистрант 2 года обучения  
Кемерово, Кемеровский государственный университет, физический  
**Исследование фотокаталитической композиции ПВС-TiO<sub>2</sub>**  
Сотникова Лариса Владимировна, к.х.н.  
e-mail: [stepanov111989@mail.ru](mailto:stepanov111989@mail.ru) стр. 631

Пшеничная Анастасия Александровна, 4 курс  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, физический  
**Изучение сетчатой структуры эпоксидного полимера полученного методом направленной полимеризации**  
Шестаков Николай Петрович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [nastenka2008.13@mail.ru](mailto:nastenka2008.13@mail.ru) стр. 633

Рыбаков Михаил Сергеевич, аспирант 1 года обучения  
Кемерово, Кемеровский государственный университет, физический  
**Получение сеток из одностенных углеродных нанотрубок аэрозольным CVD методом на основе ферроцена и этилового спирта**  
Шандаков Сергей Дмитриевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [m.rybakov@inbox.ru](mailto:m.rybakov@inbox.ru) стр. 633

Сенатова Ольга Александровна, 3 курс  
Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физико-технический  
**Расчет эффективных характеристик структурно-неоднородных материалов**  
Люкшин Борис Александрович, д.т.н.  
e-mail: [senatova2@rambler.ru](mailto:senatova2@rambler.ru) стр. 635

Сенникова Алевтина Владимировна, магистрант 2 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения  
**Повышение коррозионной стойкости литых чугунных изделий в условиях высокотемпературной газовой коррозии**  
Шиманский Александр Федорович, д.х.н.  
e-mail: [all-cvet@mail.ru](mailto:all-cvet@mail.ru) стр. 636

Сидорак Андрей Владимирович, аспирант  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, химико-металлургический  
**Лабораторный стенд для испытания электроконтактных материалов**  
Иванов Виктор Владимирович, д.т.н.  
e-mail: [ASidorak@live.ru](mailto:ASidorak@live.ru) стр. 637

Терентьев Артем Вадимович, 4 курс  
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, технологии и предпринимательства  
**Магнитоэлектрическое усиление напряжения в магнитоэлектрических пьезотрансформаторах**  
Радченко Григорий Сергеевич, к.ф.-м.н.  
e-mail: [grig1980@mail.ru](mailto:grig1980@mail.ru) стр. 639

Филичева Юлия Александровна, магистрант 2 года обучения  
Москва, Московский физико-технический институт, молекулярной и биологической физики  
**Новые сверхтвердые модификации углерода: структура и свойства**  
Сорокин Павел Борисович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [jflicheva@gmail.com](mailto:jflicheva@gmail.com) стр. 641

Чульмякова Дарья Александровна, магистрант 2 года обучения  
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники  
**Размерные характеристики модифицированных нанодIAMAZOV и устойчивость их гидрозолей**  
Чиганова Галина Александровна, д.т.н.  
e-mail: [ChDA1404@mail.ru](mailto:ChDA1404@mail.ru) стр. 642

Шуварин Иван Александрович, аспирант 1 года обучения  
Тамбов, Тамбовский государственный университет, институт математики, физики и информатики  
**Выявление критериев определения прочностных характеристик кремния при нано- и микроиндентировании**  
Головин Юрий Иванович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [shuvarinivan@rambler.ru](mailto:shuvarinivan@rambler.ru) стр. 643

Юшков Юрий Георгиевич, аспирант  
Томск, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, электронной техники  
**Модификация структуры и трибологических свойств керамики импульсным электронным пучком**  
Окс Ефим Михайлович, д.т.н.  
e-mail: [yuyushkov@sibmail.com](mailto:yuyushkov@sibmail.com) стр. 644

Яковлев Евгений Витальевич, аспирант 1 года обучения  
Томск, Институт сильноточной электроники СО РАН, лаборатория вакуумной электроники  
**Свойства поверхностного сплава Zr-Ti, сформированного с помощью импульсного электронного пучка**  
Марков Алексей Борисович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [yakov\\_e@mail.ru](mailto:yakov_e@mail.ru) стр. 645

## Исследование микроструктуры никель-алмазных гальванических покрытий

Ани Инна Александровна

Сибирский федеральный университет

Чиганова Галина Александровна, д.т.н.

[nusenok\\_88@mail.ru](mailto:nusenok_88@mail.ru)

Ранее в работах были получены чистые никелевые покрытия, композиционные гальванические покрытия (КГП), содержащие наноалмазы и КГП с модифицированными по разработанной ранее методике наноалмазами (модификатор – хлорид никеля, подложка – латунь) [1]. Установлены данные по величине микротвердости и размеру зерен покрытий. Дальнейший интерес представляло изучение микроструктуры КГП с никелевой матрицей.

В данной работе приведены данные микроструктуры полученных нами покрытий. Для этого были обработаны дифрактограммы покрытий (порошковый рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker) и получены их характеристики: угол  $\theta$ , ширина дифракционного максимума, ширина линии эталона, интенсивность. Для определения физического уширения подбиралась аппроксимирующая функция на основе расчетов описания профилей различных спектральных линий по функциям Коши, Гаусса и функции вида

$f(x) = \frac{1}{(1+k_1^2x^2)^2}$ . Экспериментальные данные наиболее удовлетворительно аппроксимируются как функцией

Коши, так и функцией вида  $f(x) = \frac{1}{(1+k_1^2x^2)^2}$ . Оптимизация результатов расчетов была выполнена на основе

данных, полученных с помощью программного обеспечения, прилагаемого к прибору. С помощью характеристик дифрактограмм и значений физического уширения покрытий были вычислены ОКР образцов покрытий и величины микроискажения их кристаллической решетки по формулам (1) и (2):

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

где  $n$  – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1;  $\beta$  – физическое уширение;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $\theta$  – угол.

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4\text{tg}\theta} \quad (2)$$

Результаты расчетов для каждого вида образцов покрытий приведены в таблице:

Образцы покрытий	Никелевое покрытие	КГП с НА	КГП с модифицированными НА
ОКР, $A_0$	143,09	111,23	121,08
Величина микроискажения решетки $\Delta d/d$	0,0067	0,0085	0,0079

Как видно из данных таблицы, введение наноалмазов в электролит приводит к уменьшению размера ОКР и увеличению микроискажений решетки исследуемых покрытий. Это согласуется с литературными данными о влиянии наноалмазов на микроструктуру металлических покрытий [2]. По сравнению с применением немодифицированных наноалмазов использование наноалмазов с модифицированной поверхностью вызывает некоторое увеличение размера ОКР и уменьшение микроискажений решетки. При одинаковом содержании наноалмазов и модифицированных наноалмазов в покрытиях этот факт позволяет предположить меньшую агрегированность частиц модифицированных наноалмазов в матрице.

Список публикаций:

[1] Пат 2367596 РФ, МКИ С 01 В 31/06. Способ обработки наноалмазов / Чиганова Г.А., Мордвинова Л.Е., Якимов И.А. (РФ). Заявл. 28.07.2008; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26. - 2 с.

[2] Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. –344 с.

## **Исследование процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила**

**Аникеев Никита Андреевич**

*Волгоградский государственный университет*

*Запороцкова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н.*

*[ni-ki-t@mail.ru](mailto:ni-ki-t@mail.ru)*

Современная наука характеризуется быстрым технологическим прогрессом, который приводит к уменьшению размеров объектов и развитию нанотехнологии. Находят применение новые материалы: углеродные нанокристаллические и металлоуглеродные наноконпозиты, - которые являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц 1 - 100 нм) в углеродной матрице, раскрывающими широкие возможности для контролируемого получения выгодных физико-химических свойств для различных применений. Открытие новых аллотропных форм углерода – фуллерена и нанотрубок - стимулировало интерес к синтезу новых углеродных нанокристаллических материалов с модифицированными химическими свойствами, которые содержат искривленные углеродные плоскости (сферические, кольцеподобные и тубуленоподобные образования). К их числу можно отнести и наноматериалы на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). ППАН обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые могут сильно изменяться в зависимости от состава, способа получения и выбора модифицирующих элементов. ППАН интенсивно исследуют на предмет применения в качестве сенсоров, в том числе, биосенсоров с высокой селективностью и эффективностью, его применяют в микро и наноэлектронике, вакуумной электронике для создания дисплеев и т.п.

В работе [1] подробно исследована пространственная структура и состав ППАН, изучены процессы адсорбции отдельных атомов на его поверхности.

Нами рассмотрены закономерности адсорбции молекул водорода, кислорода и фтора на поверхности монослоя пиролизованного полиакрилонитрила и двухслойного ППАН, содержащих, помимо углерода, 20% атомов азота поверхности (от общего числа атомов). Рассмотрены несколько вариантов ориентации адсорбирующихся молекул на поверхности монослоя и двухслойного полимера: 1) над атомом углерода, 2) над атомом азота, 3) над атомом углерода в ближайшем окружении атомов азота, 4) над атомом азота в ближайшем окружении атома углерода. Рассчитанные величины энергий адсорбции ( $E_{ад}$ ) позволили сделать заключение о том, что энергетически более выгодным положением для адсорбции молекул водорода и фтора оказалось положение 1, 3, 4, а для молекулы кислорода - положения 2 и 3. Для варианта присоединения над центром углеродного гексагона адсорбция выбранных молекул невозможна. Так же обнаружена деструкция молекул кислорода и фтора при ориентации их на атомы азота и на атом углерода в окружении атомов азота.

Сравнение процессов адсорбции выбранных молекул на трех различных атомах углерода поверхности структуры показало, что на процесс адсорбции негативно влияет поверхностный азот, соседство с которым приводит к увеличению энергетического барьера, уменьшению энергии адсорбции (для водорода) и увеличению расстояния адсорбции (для хлора). Для присоединения молекулы кислорода соседство адсорбционного центра с атомами азота приводит к увеличению энергии адсорбции, то есть атомы азота активизируют процесс окисления ППАН. Для присоединения молекулы фтора к поверхности монослоя окружение адсорбционного центра значительной роли не играет.

Список публикаций:

[1] *Запороцкова И.В., Козлов В.В., Кожитов Л.В., Крапухин В.В., Давлетова О.А., Муратов Д.Г. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение // Материалы электронной техники, 2008, № 1, с. 59 – 65.*

## **Новые оксидные фазы в системе $Bi_2O_3 - V_2O_5 - P_2O_5$**

**Бабицкий Николай Александрович**

*Кирик Сергей Дмитриевич*

*Сибирский федеральный университет*

*Жереб Владимир Павлович, д.х.н.*

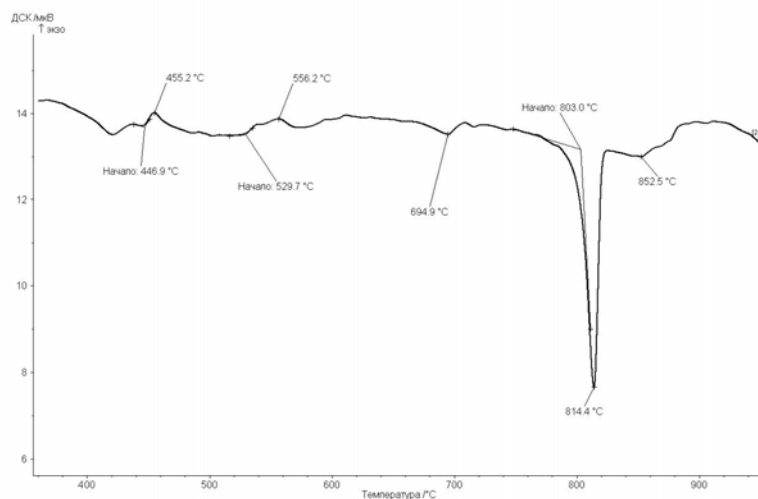
*[Babicky86@mail.ru](mailto:Babicky86@mail.ru)*

Интерес к оксиду висмута  $Bi_2O_3$ , двойным и многокомпонентным системам с его участием не ослабевает на протяжении уже многих лет, что связано с широким применением висмутсодержащих материалов. Это во многом связано с уникальной кристаллографической активностью висмута, способностью к образованию



большого количества структур, многие из которых имеют гомологические ряды, включающие огромное количество индивидуальных соединений (силлениты, фазы Ауривиллиуса). Бораты висмута – хорошо известные оптически активные кристаллы, стекла в этой системе также находят применение в оптике. Фосфаты висмута исследованы не меньше, их потенциальная применимость как материалов электронной техники не вызывает сомнений, имеются упоминания о применении кристаллов фосфатов висмута в лазерной технике. При этом исследований, касающихся фазовых отношений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  проведено не так много. В [1, 2] исследовалась область концентрационного треугольника вблизи оксида висмута, обнаружен тройной оксид со структурой силленита. В [3] сообщается об обнаружении в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  двух тройных соединений состава  $\text{Bi}_{9,68}\text{V}_{2,58}\text{P}_{0,65}\text{O}_{20}$  и  $\text{Bi}_{10}\text{V}_6\text{P}_2\text{O}_{29}$ . В настоящей работе нами начато исследование фазовых отношений в указанной системе, обнаружен тройной оксид состава  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$ , получены и исследованы поли- и монокристаллические образцы.

Поликристаллические образцы получали твердофазным взаимодействием в течении суток при  $700\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{VPO}_4$  и сплавлением компонентов с последующей закалкой между медными пластинами. Полученные образцы направлялись на рентгенофазовый и термический анализ. Как было установлено, после взаимодействия в твердой фазе в образце остается незначительное количество примесей (около 1%), активация взаимодействия в расплаве с последующей закалкой и отжигом позволяет получить однофазный образец. На *рис. 1* представлена термограмма такого закаленного образца. Термический анализ показал, что активация взаимодействия приводит к снижению температуры синтеза (серия экзотермических эффектов) на  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ .



*рис. 1. Термограммы закаленного образца состава  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$*

Последние два эффекта на термограмме соответствуют перитектическому разложению  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$  и ликвидусу. Перитектический характер плавления указывает на невозможность получения такой фазы из стехиометрического расплава. Для выращивания монокристалла был выбран разрез  $\chi$  –  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ , т.к. при кристаллизации из расплава стехиометрического состава  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$  образуется трехфазная смесь, состоящая из  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_3\text{PO}_7$ . Крупноблочные образцы получали спонтанной кристаллизацией на платиновой проволоке при перемешивании (скорость вращения затравки 60 об/мин) и постепенном понижении температуры  $2,5\text{ K/сут.}$ , скорость вытягивания составляла  $0,035\text{--}0,15\text{ мм/час}$ . Полученные кристаллики далее разращивались и были получены образцы монокристаллов и крупноблочных кристаллов размером до 2 мм. Полученный, как указывалось выше, образец крупноблочного кристалла был разделен и изолированы отдельные кристаллики размером около  $1\text{ мм}^3$ , направленные на дальнейшие исследования.

По данным рентгеновской дифракции был проведен анализ структуры методом Ритвельда. Исследуемое соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа  $\text{Pcnb}$ , параметры ячейки:  $a=22,57\text{ \AA}$ ,  $b=14,06\text{ \AA}$ ,  $c=5,51\text{ \AA}$ . Элементарная ячейка исследуемой фазы представлена на *рис. 2* в проекции на плоскость (001). R-фактор составил около 0,9.

Кристалл представляет собой расположенные в шахматном порядке висмут-кислородные ленты параллельные оси  $c$ , состав которых можно записать как  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ , соединенных между собой тетраэдрами  $\text{PO}_4$  по плоскости (011) и треугольниками  $\text{VO}_3$  по плоскости (101). Данных о существовании соединений с аналогичной ленточной структурой нами в литературе не обнаружено.

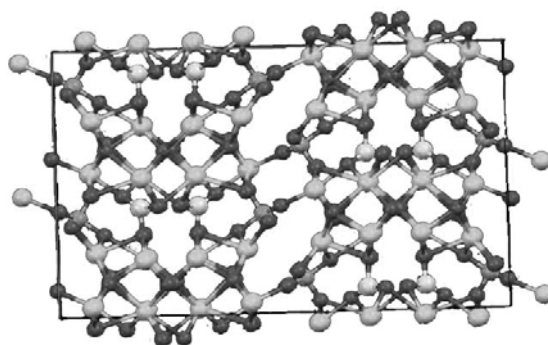
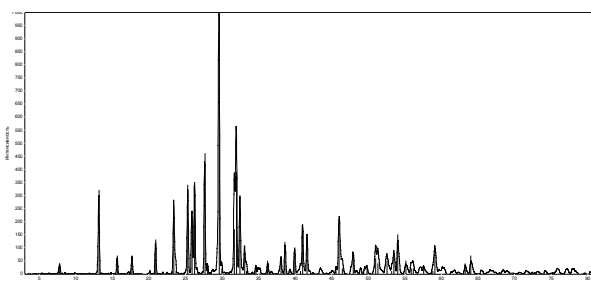


рис.2. Слева – рентгенограмма перетертого монокристалла  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$  и, справа, ячейка фазы  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$  в проекции на плоскость (001)

На данном этапе работы получены основные сведения о стабильности и структуре новой фазы состава  $\text{Bi}_4\text{VPO}_{10}$ . Учитывая наличие относительно крупных «каналов» между висмут-кислородными лентами создается перспектива использования описываемой фазы как матрицы для легирования достаточно крупными катионами. В качестве примера правильное легирование может дать ионный проводник с конкурентоспособными свойствами. Исследование оптических свойств позволит дать представления о потенциальном применении в лазерной технике.

Список публикаций:

- [1] Миронова, В.А. *Метастабильные равновесия в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Э}_2\text{O}_3$  ( $\text{Э} - \text{В}, \text{Al}, \text{Ga}$ )*. Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / В.А. Миронова. Красноярск. 2000. – 22 с.  
 [2] Жереб, Л. А. *Взаимодействия в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Э}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Э} - \text{В}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$* : Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / Л. А. Жереб. М., ИОНХ АН СССР, 1983. – 22 с.  
 [3] M.Belfaquir, *Synthesis and characterization of some phases of the ternary system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$*  / M.Belfaquir, T.Guedira, S.Elyoubi, J.Rehspringer // *Annales de Chimie - Science des Matériaux*. – 2005 – V 30/1 – P. 27-35

## Кинетические и сорбционные свойства адсорбентов из углей Кузбасса

**Бервено Александр Викторович**

*Бервено Виктор Петрович, Близнюк Александр Анатольевич, Балыков Данил Вениаминович*

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН*

*Бервено Виктор Петрович, к.х.н.*

*[bav53@list.ru](mailto:bav53@list.ru)*

Эффективность углеродных молекулярных сит (УМС) в процессах газоразделения (кинетические и сорбционные свойства) определяется структурой и нанотекстурой твёрдой матрицы материала, распределением пор по размеру, площадью поверхности, размером и объемом микро-, мезо- и макропор. Эффективность разделения газов УМС в значительной мере определяется электронно-обменными свойствами молекул аренов, являющихся стенками пор в углеродных молекулярных ситах.

Цель работы: Анализ кинетических и сорбционных свойств адсорбентов, полученных из углей Кузбасса.

Методы исследования: Структурные и текстурные характеристики УМС исследовали с помощью рентгеновского анализа и термодесорбметрии. С помощью ЭПР-спектроскопии изучали механизм образования молекулярных пор в адсорбентах из углей Кузбасса. Температурные характеристики углей анализировали методом дериватографии. Распределение пор по размерам, удельную площадь поверхности, объём микропор и мезопор полученных УМС исследовали с помощью установки «Термодесорб TPD 570», используя в качестве сорбата азот.

Важными характеристиками, определяющими газоразделительные свойства адсорбентов, являются удельная площадь поверхности, объём микропор и их распределение по размерам. Обычно эти характеристики определяют методом порометрии, основанным на тепловой десорбции адсорбата (азот, аргон, углекислый газ, водород) в среде инертного газа (гелий). Изменяя концентрацию адсорбата в инертном газе, определяют изотерму адсорбции (десорбции), а затем рассчитывают удельную поверхность методом БЭТ. Этот метод довольно прост и позволяет определять удельную поверхность в пределах от 0,01 до 2500 м<sup>2</sup>/г. В результате литературного обзора установлено, что определить удельную поверхность из изотерм адсорбции азота можно для микропор размером более 1 нм. Определение микропор менее 1 нм по азоту невозможно – это обусловлено сильными диффузионными затруднениями, вызванными силами отталкивания, возникающими в узких порах

УМС. Для оценки углеродных молекулярно-ситовых сорбентов предпочтительно использовать адсорбцию диоксида углерода в области 273-303К. По данным термодесорбметрии, используя в качестве сорбата азот, оценивали сорбционные свойства и поверхностные характеристики полученных экспериментальных образцов УМС, распределение нанопор по размерам, площадь поверхности, объем микро- и мезопор.

Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных активацией антрацита. Установлено, что сорбционная ёмкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6%. При обгаре около 10-15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм): суммарная поверхность полученного адсорбента по сорбции водорода - SBET=408,4 м<sup>2</sup>/г, поверхность мезопор Sme=52,3 м<sup>2</sup>/г, объем микропор Vmi=0,154 см<sup>3</sup>/г (по методу БЭТ). По данным термодесорбметрии, при обгаре около 1/7 части макромолекул в элементарных текстурных фрагментах (10-15%), получены сорбенты с максимальными значениями площади поверхности и объема микропор. По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 7 %. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода (Kr=22) достигнут в образце с обгаром около 12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм.

Пиролиз образцов углей (фракция 0,2-0,6 мм) проводили на дериватографе «Паулик - Паулик» в керамическом тигле с крышкой, в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10°С/мин., навеска угля – 0,5-1 г. В результате анализа дериватограммы выяснили, что горение исходного угля с поверхности начинается при T=450°С, температурный максимум наблюдается при Tmax.=630°С. При увеличении температуры до 900°С, материал полностью сгорает. По сравнению с углями Донбасса, по данным дериватографических исследований, угли Горловского бассейна менее устойчивы в процессах термической и окислительной деструкции. Это связано с их повышенной пористостью, благодаря чему облегчается доступ окислителя внутрь частиц, а также (согласно данным ЭПР) с высоким значением концентрации парамагнитных центров – (2,0–2,2)·1020 ПМЦ/г. При выгорании центральных молекулы аренов в элементарных текстурных фрагментах углеродных материалов нарушаются обменные взаимодействия π-электронов молекул элементарного текстурного фрагмента. Этот процесс сопровождается уменьшением концентрации парамагнитных центров от 1,5 до 3 раз в зависимости от углеродного материала (рис.1). Это свидетельствует о выгорании молекул аренов в элементарных текстурных фрагментах антрацитов и образовании на их месте щелевых пор соответствующего размера.

Перед анализом на ЭПР-спектрометре образцы предварительно восстанавливали в водороде (1 час продувки), масса образцов 0,002-0,008 мг. Спектры записаны при максимальной мощности СВЧ – (0 dB) в резонаторе спектрометра, после кондиционирования образца в аргоне в течение часа при 1000С. В качестве стандарта по интенсивности использовали 3-ю или 4-ю линии спектра ионов марганца в Mn<sup>2+</sup> в решётке оксида магния MgO – при записи с минимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра. При записи с максимальным уровнем интенсивности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра для этого использовали спектр ионов меди Cu<sup>2+</sup> в монокристалле двуххлористой меди CuCl<sub>2</sub>.

Концентрацию парамагнитных центров и g-фактор спектров исходного и активированного угля и полученных сорбентов оценивали из сравнения со спектром дифенилпикрилгидразина (ДФПГ). Коэффициент насыщения резонансных переходов неспаренных электронов определяли из соотношения интенсивности спектров, записанных при 30 и 0 dB ослаблении мощности СВЧ излучения в резонаторе спектрометра.

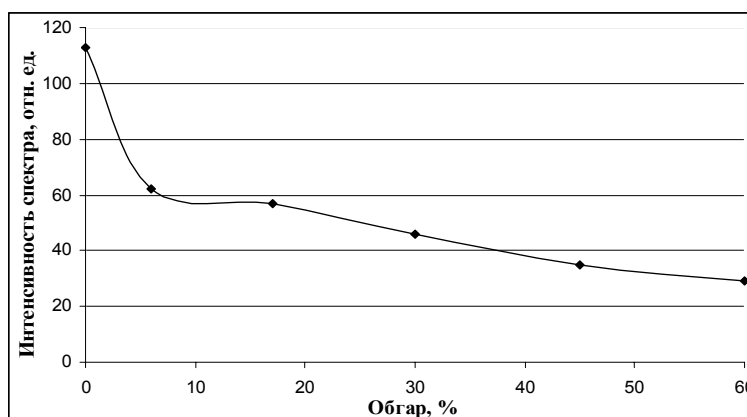


рис. 1. Изменение интенсивности спектра ЭПР в зависимости от степени обгара

## **Исследование сенсорных свойств модифицированной углеродной нанотрубки в отношении наркотического вещества фенамина**

*Вилькеева Динара Эльдаровна*

*Волгоградский государственный университет*

*Запороцкова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н.*

*[vidinara@mail.ru](mailto:vidinara@mail.ru)*

Исследование сенсорных свойств углеродных нанотрубок, модифицированных различными функциональными группами, - путь к созданию зондов с четко выраженными химическими характеристиками, позволяющими быстро, качественно и точно определять природу анализируемого материала, решая одну из основных задач в материаловедении. Высокая чувствительность электронных характеристик углеродных нанотрубок к наличию на их границе сорбированных молекул или радикалов говорит о возможности создания на этой основе высокочувствительного сверхминиатюрного сенсора, позволяющего регистрировать присутствие в исследуемых образцах малейших примесей.

Нами изучена углеродная нанотрубка, граница которой была модифицирована карбоксильной группой - COOH. В подобном виде данная система представляла собой зонд, способный реагировать на различные химические элементы. Для доказательства его сенсорной активности были выполнены теоретические исследования возможного взаимодействия модифицированной однослойной углеродной нанотрубки типа arm-chair (6, 6) с молекулой синтетического наркотического вещества – фенамина (синтетическое соединение – производное фенилалкамина). Расчеты выполнены квантово-химическим методом MNDO в рамках молекулярного кластера. Был смоделирован и изучен процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей подлежащую инициализации молекулу, и определена активность функциональной группы в отношении выбранной молекулы фенамина. Процесс моделировался пошаговым приближением молекулы фенамина, ориентированной к граничному атому водорода функциональной группы атомами азота и водорода, входящими в состав идентифицируемой молекулы, к группе COOH вдоль прямой, параллельной модифицированной границе нанотрубки. Анализ построенных в результате расчетов энергетических кривых взаимодействия установил, что тубулен со специальным образом выбранной функциональной группой становится химически чувствительным в отношении выбранной молекулы, о чем свидетельствует наличие характерного минимума, иллюстрирующего факт взаимодействия атомов водорода с карбоксильной группой. Для атома азота молекулы фенамина минимум на кривой не выявлен.

Полученный результат позволяет предположить возможность использования модифицированной углеродной нанотрубки в качестве сенсора на определенные элементы и радикалы, в частности, для создания высокочувствительного зонда, реагирующего на наличие малейших примесей наркотических средств и психотропных веществ, что может быть использовано в практических целях и экспертной деятельности правоохранительных органов РФ.

## **Исследование атомной и электронной структуры сверхтонких пленок на основе нитрида бора и оценка их термодинамической стабильности**

*Власенко Анна Александровна*

*Сорокин Павел Борисович*

*Сибирский федеральный университет*

*Институт цветных металлов и материаловедения*

*Кузубов Александр Александрович, к.ф.-м.н.*

*[annavlasenko7@gmail.com](mailto:annavlasenko7@gmail.com)*

В настоящее время синтез наноструктурированных объектов является одним из важнейших направлений в науке и промышленности, что обусловлено их особыми, по сравнению с объемными материалами, свойствами. Структуры на основе нитрида бора играют важную роль в развитии нанотехнологий наравне с углеродными структурами. Некоторые соединения нитрида бора являются структурными аналогами углеродных материалов. Тем не менее, BN структуры имеют значительно более высокую химическую и термическую стабильность, что обусловлено большей химической инертностью нитрида бора, по сравнению с углеродом. BN структуры в отличие от углеродных структур, которые проявляют полуметаллические свойства являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 6 эВ [1], однако при этом обладают сходными механическими характеристиками, что позволяет их использовать в качестве элементов смазок, защитных покрытий и т.д.

В данной работе были исследованы особенности атомной структуры пленок BN нанометровой толщины. Было показано, что при достижении толщины пленки  $\beta$ -BN порогового значения в 12 нм происходит преобразование структуры в гексагональную фазу, вызванную удалением диполя с поверхности.

Теоретическое исследование проводилось с использованием функционала электронной плотности, в рамках локальной аппроксимации плотности (LDA), с периодическими граничными условиями, при использовании программы моделирования VASP.

В работе были изучены структуры  $\beta$ -BN (111)/(-1-1-1), w-BN ((0001)/(000-1)) и  $\alpha$ -BN (0001). Пленки были смоделированы как бесконечное множество периодически повторяющихся структур разделенных расстоянием  $\sim 10 \text{ \AA}$  в продольном направлении для обеспечения отсутствия взаимодействия между периодическими образами структуры. В качестве физической величины характеризующей стабильность структуры была использована энергия  $E_c$  необходимая для образования каждого последующего слоя в пленке (энергией образования слоя).

Было получено, что пленки BN обоих типов проявляют металлические свойства, в то время как исходные кристаллы являются полупроводниками. Этот эффект называется металлизацией поверхности описаной Вандер и др. [2], Карлссон [3] для ZnO (см. также [4]).

Было получено, что ключевой особенностью данных структур, является то, что гибридизация поверхностных атомов изменяется от  $sp^3$  внутри пленки к  $sp^2$  на её поверхности. Это уменьшает длину поверхностных связей, а также меняет угол между ними от  $109^\circ$  до среднего для всех исследованных соединений  $118^\circ$ . Также наблюдается разница в стабильности сверхтонких пленках разной толщины: пленки состоящие из небольшого числа слоев преобразуются в плоскую графитоподобную структуру  $\alpha$ -BN (0001), таким образом удаляя дестабилизирующий диполь (рис. 1).

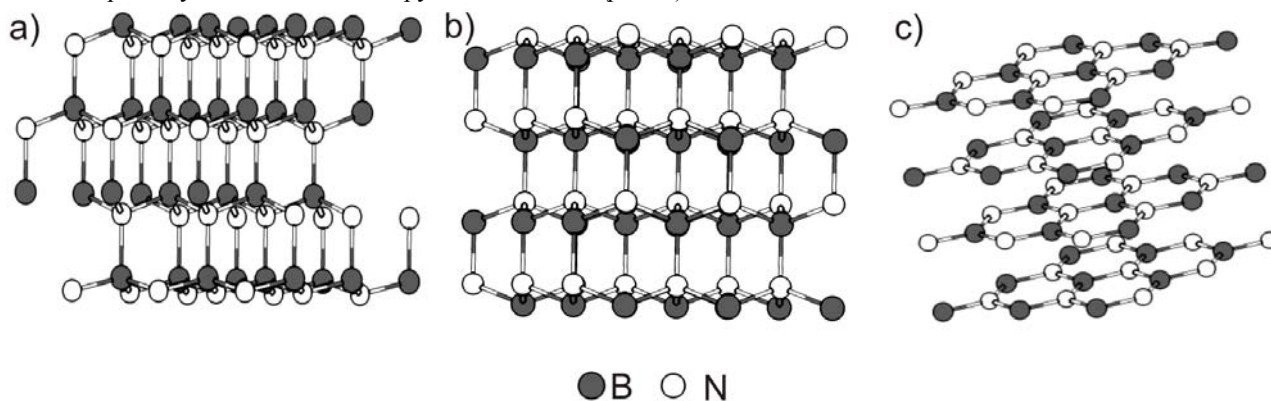


рис. 1. Исходная пленка нитрида бора имеющая структуру а)  $\beta$ -BN б) w-BN; в) оптимизированная трехслойная графитоподобная структура  $\alpha$ -BN

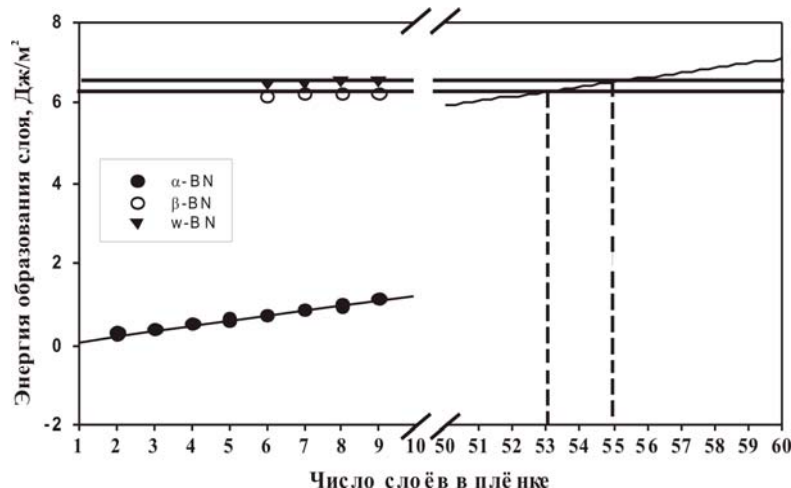


рис. 2. Зависимость энергии образования слоя от толщины пленок

Энергия образования слоя графитоподобной пленки повышается линейно с числом слоев и составляет меньшие значения энергии образования слоя полярных пленок, что говорит о том, что графитоподобная пленка формируется во время первых этапов роста структур. С увеличением толщины слоя, графитоподобная пленка становится неустойчивой относительно полярных  $\beta$ - и w-BN пленок.

Сравнивая стабильность графитоподобной пленки относительно  $w$ -BN (0001)/(000-1) и  $\beta$ -BN (111)/(-1-1-1) пленок, видно, что графитоподобная структура, сохраняется до наибольшего числа слоев в пленке BN (~55 и 53 слоев для  $w$ - и  $\beta$ -BN пленок, соответственно). Видно, что для толщины пленок меньше 12 нм, энергетически более выгодной является пленка со структурой  $\alpha$ -BN. Отсутствие данных для  $\beta$ - и  $w$ -BN пленок с числом слоев меньше 6 связано с нестабильностью их структуры, которая в результате оптимизации преобразуется в  $\alpha$ -BN, что объясняет малое распространение в природе материала с такой структурой.

Таким образом, можно ожидать, что плёнки BN со структурой вюрцита будут стабильны до толщины ~12 нм, ниже которой они будут расслаиваться и преобразовываться в графитоподобные 2D  $\alpha$ -BN структуры. Данный эффект вызван изменением энергии системы за счет удаления дестабилизирующего диполя.

Список публикаций:

- [1] *Осадчий, А.В. Оптическая спектроскопия и особенности электронной структуры одностенных нанотрубок из углерода и нитрида бора: дис. канд. физ. мат. наук / А.В. Осадчий. – Москва, 2005. – 126 с.*  
 [2] *Wander, A. Stability of Polar Oxide Surfaces / A. Wander, F. Schedin // Phys. Rev. Lett. 2001. – Vol. 86. - № 17.- P. 3811–3814.*  
 [3] *Carlsson, J. M. Electronic properties of a grain boundary in Sb-doped ZnO / J M Carlsson // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. – Vol. 13. - № 44. – P. 9937.*  
 [4] *Claeysens, F. Growth of ZnO thin films — experiment and theory / F. Claeysens, C. L. Freeman // J. Mater. Chem. 2005. – Vol. 15. - № 1. – P. 139 - 148.*

## Методы контроля качества резонаторов из плавленого кварца

**Волков Петр Вячеславович**

*Брызгалов Александр Николаевич, Живулин Дмитрий Евгеньевич*

*Челябинский государственный педагогический университет*

*Брызгалов Александр Николаевич, д.ф.-м.н.*

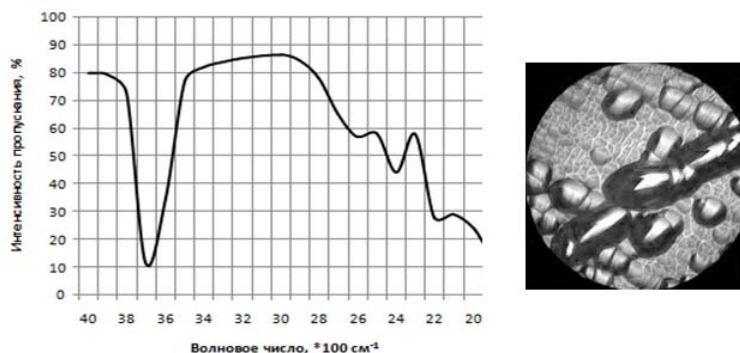
[peter-007@mail.ru](mailto:peter-007@mail.ru)

Кварцевое стекло – композиционный наноструктурный материал, обладающий уникальными свойствами. Он не растрескивается при резком перепаде температур, как кристаллический кварц, имеет чрезвычайно низкий коэффициент температурного расширения и теплопроводности, обладает широким спектром пропускания, малым поглощением света, низким коэффициентом температурного расширения, высокой рабочей температурой и т.д. Всё это обуславливает широкое применение кварцевого стекла в полупроводниковой, химической промышленности, оптике и навигационных системах.

Основным элементом навигационного прибора является резонатор из кварцевого стекла, к которому предъявляются высокие требования по добротности. Актуальность и новизна исследования заключается в определении степени совершенства резонаторов.

Исследования качества резонаторов из стекла марки КУ-1 проводились методами оптической микроскопии, ИК-спектроскопии в диапазоне  $4000 - 2000 \text{ см}^{-1}$  и химическим травлением для выявления газовых пузырей, макровключений, нарушений поверхности абразивным инструментом и т.п.

Травление образцов проводилось 10% фторидом аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  при температуре  $40^\circ\text{C}$  в течение 15 минут с применением ультразвуковой ванны для ускорения процесса и удаления продуктов травления. Результаты травления и ИК-спектроскопии представлены на *рис.1*. Определяющим фактором качества стекла является субструктура, на фоне которой обнаружены дефекты поверхности, в данном случае, на рисунке представлены газовые пузыри.



*рис.1 Результаты ИК-спектроскопии и травления резонаторов в  $\text{NH}_4\text{F}$  (x375)*

Субструктура образуется в результате распределения энергии, излучаемой в процессе стеклования расплава. Часть энергии (диссипативная) рассеивается на дефектах и в окружающую среду, а другая часть - в результате низкой теплопроводности материала, сохраняется и распределяется внутри расплава, образуя ячеистость.

Технология получения однородной мелкоячеистой субструктуры предлагает режим стеклования, исходя из начальной температуры и времени охлаждения расплава [1]:

Температура, °С	1160	1200	1500	1600
Время	6 дней	3 дня	2 часа	1 час

Таким образом, при повышении температуры увеличивается скорость стеклования и уменьшается диаметр ячеек, а значит качество стекла повышается.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 1) экспериментально установлены следующие результаты.

Первый минимум интенсивности пропускания ( $\sim 3650 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлен наличием гидроксильных групп и пузырей, заполненных газом или парами воды. Изменение этого максимума соответствует изменению объемной плотности пузырей. Второй минимум ( $\sim 2600 \text{ см}^{-1}$ ) связан с объемными упругими напряжениями. Дефекты в объеме исходной заготовки стекла образуются в процессе выплавки и зависят от природы исходного материала, температурного режима наплавления стекла, охлаждения и предварительного термического отжига. Третий минимум ( $\sim 2400 \text{ см}^{-1}$ ) определяет дефектность поверхностного слоя. Существенную роль играют потери энергии на дефектах поверхности резонатора (сколы, микротрещины), связанные с качеством механической обработки. Четвертый минимум ( $\sim 1900 \text{ см}^{-1}$ ) связан с наличием свилей.

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

1. Одним из главных требований к стеклу для производства качественных изделий является однородная ячеистая субструктура: с уменьшением размера ячеек возрастает прочность поверхности материала.
2. Комплексом методов выявлены дефекты и их влияние на совершенство и физические свойства, в частности, на добротность резонаторов.

Работа выполнена при поддержке гранта ректората ЧГПУ.

Список публикаций:

- [1] Лео В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла – М., Наука (1985).  
[2] Волков П.В., Брызгалов А.Н. О совершенстве кварцевого стекла // Тезисы докладов Двенадцатой Всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12) / Екатеринбург: Типогр. «Уральский центр академического обслуживания», с. 106 (2011)  
[3] Волков, П.В., Брызгалов А.Н. Изучение кварцевого стекла методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии // Учебный физический эксперимент: Актуальные проблемы. Современные решения: Программа и материалы шестнадцатой Всероссийской научно-практической конференции. – Глазов: ГГПИ, с. 21 (2012).

## **Исследование соотношений упругой и пластической деформаций в микро- и наноконтактах твёрдых тел методом динамического наноиндентирования**

**Воробьев Максим Олегович**

*Авдеева Галина Федоровна, Купряшкин Алексей Михайлович,  
Шиндяпин Василий Владимирович, Шуварин Иван Александрович*

*НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р. Державина*

*Тюрин Александр Иванович, к.ф.-м.н.*

*[vorob--yov@mail.ru](mailto:vorob--yov@mail.ru)*

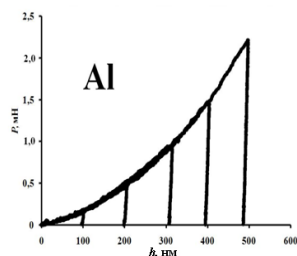
Изучение видов деформирования и микромеханизмов пластической деформации материала в микро- и нанодоменах в настоящее время приобретает все большую актуальность в связи с развитием и применением нанотехнологий при разработке конкретных устройств, а также изучении природы размерных и скоростных эффектов при переходе на новый иерархический уровень размеров [1-3]. При этом поведение материала в динамических микро-/наноконтактах во многом зависит от того, какого типа деформация реализуется при взаимодействии: чисто упругая или упруго-пластическая. Однако, несмотря на достаточно большой объем исследований по изучению нано- и микроконтактной деформации в отечественной и зарубежной печати до сих пор отсутствует информация о роли масштабного и скоростного факторов в доли упругой и пластической деформации при динамических наноконтактах для различных материалов [4-6].

Поэтому целью работы являлось разделение вкладов упругой и пластической деформаций в общей деформации материала в динамических наноконтактах, и исследование влияния масштабного фактора на доли упругой и пластической деформации при динамическом наноиндентировании.

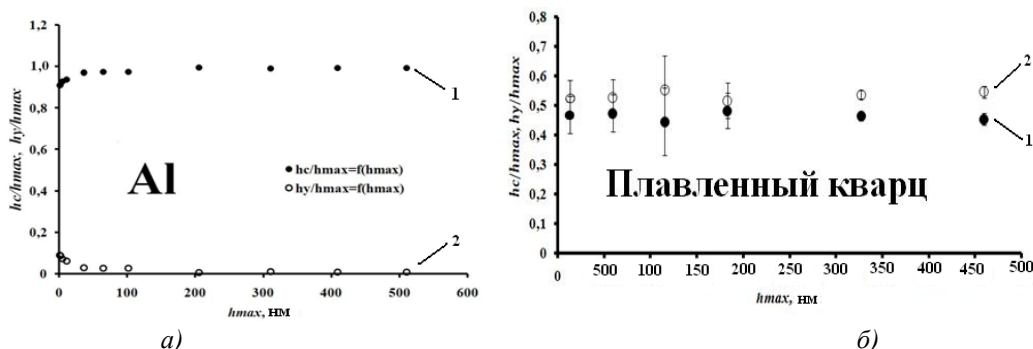
Смоделировать и исследовать поведением материала в динамических наноконтактах можно методами динамического наноиндентирования. Работа выполнялась на динамическом наноиндентометре разработанном и изготовленном в НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р.Державина. В качестве индентора использовали алмазную пирамидку Берковича. В качестве исследуемых материалов были выбраны ионные монокристаллы (LiF, Ge, Si), металлы (Al) и полимеры (ПММА). Для исследования влияния масштабного фактора на соотношение упругой и пластической деформации при формировании отпечатка к индентору прикладывался симметричный треугольный импульс нагрузки, с варьируемой амплитудой (от единиц до сотен мН). Это позволяло исследовать область деформирования материала с характерными размерами от единиц до тысяч нм (в зависимости от типа исследуемого материала). Типичные зависимости, для ряда исследованных материалов, в виде характерных  $P(h)$  диаграмм представлены на *рис. 1*.

Доля пластической глубины в полной глубине отпечатка определялись из полученных  $P(h)$  диаграмм (см. *рис.1*) по методике предложенной авторами [6] для наноиндентирования. Величина упругого прогиба материала определялась путем вычитания пластической глубины из полной глубины отпечатка, а соответствующие доли упругой и пластической деформации – как отношение упругой и пластической составляющих к полной глубине отпечатка. Результаты зависимостей отношения упругой и пластической составляющих к полной глубине отпечатка в зависимости от максимальной глубины отпечатка приведены на *рис. 2*.

Полученные данные показывают, что при больших глубинах внедрения индентора (от единиц микрон до 100 - 400 нм, в зависимости от типа исследуемого материала, см. *рис. 2*) значения упругой и пластической составляющих в полной деформации материала не изменяются, сохраняя постоянные процентные соотношения (от 10 до 70 %, в зависимости от величины приложенной нагрузки и типа исследуемого материала). При переходе к малым размерам зоны деформирования  $h < 100 - 400$  нм (в зависимости от типа исследуемого материала) наблюдается отклонение долей деформации в отпечатке от постоянной величины. При этом упругая деформация начинает расти, приближаясь к 100% (при некотором критическом значении глубины отпечатка  $h_{кр}$ ), а пластическая – уменьшаться, стремясь к нулю (при достижении  $h_{кр}$ ). В исследуемых материалах величина  $h_{кр}$  зависела от типа исследуемого материала и его твердости. Уменьшение твердости приводило к уменьшению  $h_{кр}$ .



*рис.1. Характерные  $P(h)$  диаграммы, полученные при индентировании Al.*



*рис.2. Зависимость долей упругой  $h_y$  и пластической  $h_c$  составляющих в полной глубине отпечатка  $h_{max}$  от максимальной глубины отпечатка при индентировании Al (а) и плавленного кварца (б).*

1 –  $h_c/h_{max}$  (доля пластической составляющей в полной глубине отпечатка),  
2 –  $h_y/h_{max}$  (доля упругой составляющей в полной глубине отпечатка).

Таким образом, в работе получены данные о влиянии масштабного фактора на долю упругой и пластической составляющих в полной глубине отпечатка, и определены количественные доли этих величин.



Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, программы «У.М.Н.И.К.» и гранта РФФИ.

Список публикаций:

- [1] Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М. Машиностроение. 2009. 324 с.
- [2] Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение. 2008. 496с.
- [3] Springer Handbook of Nanotechnology (Ed. B. Bhushan). Springer. New York. 2008. 1916 p.
- [4] Nanotribology and Nanomechanics. An Introduction (Ed. B. Bhushan). 2-nd Edition. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg. 2008. 1516 p.
- [5] Головин Ю.И., Тюрин А.И., Иволгин В.И. // ЖТФ.-2000.-Т. 70. - № 5. – с.82-91.
- [6] Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564-1583.

## **Влияние хромосодержащих нанопорошков оксида алюминия на фазовые превращения в микропорошке глинозема**

**Высотин Александр Владимирович**

*Соколов Андрей Сергеевич*

*Сибирский федеральный университет*

*Чиганова Галина Александровна, д.т.н.*

*[alexvysotin88@gmail.com](mailto:alexvysotin88@gmail.com)*

Нанопорошки, допированные ионами переходных металлов, могут быть использованы в качестве материалов для специальной электроники, оптики, компонентов керамики различного назначения. Керамические материалы на основе оксида алюминия широко используют в различных технологических областях, в том числе в качестве высокотемпературных конструкционных материалов. Исследования фазовых превращений порошков  $Al_2O_3$  ударно-волнового синтеза и их смесей с глиноземом актуальны для практических приложений и необходимы для расширения научных представлений о свойствах наноматериалов.

Целью данной работы было исследование фазовых превращений  $Al_2O_3$  при нагреве смесей хромосодержащих нанопорошков (НП) ударно-волнового синтеза с микропорошком глинозема, являющимся отходом глиноземного производства.

Объектами исследований являлись нанопорошки оксида алюминия ударно-волнового синтеза:

- не содержащий соединений хрома (НП-1);
- с добавкой бихромата аммония (НП-2);
- легированный ионами хрома (III) во взрыве (НП-3);
- смеси этих нанопорошков с микропорошком глинозема (средний радиус частиц 2.6 мкм).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на дериватографах Q-1500 и Netzsch STA 449 C. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-4. Термообработку порошков и спекание проводили в высокотемпературной печи СВТП-1650. Микротвердость образцов керамики определяли по методу Виккерса.

По данным РФА НП-1 содержит только  $\delta$ - и  $\theta$ - $Al_2O_3$  в соотношении 7:1, такое же соотношение фаз характеризует НП-2, отличающийся только элементным составом: наличием 1.2 % хрома. Это же количество хрома содержится в образце НП-3, в котором преобладает  $\theta$ - $Al_2O_3$  и присутствует  $\alpha$ -фаза.

По данным ДТА основное влияние добавки нанопорошка оксида алюминия НП-1 на фазовые превращения в глиноземе сказывается в более четко выраженном экзоэффекте в интервале 730–1000°C, некотором уменьшении температуры максимума, соответствующего образованию  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , и значительном уменьшении величины энтальпии данного процесса: от 19 до 4 кДж/моль. Согласно данным РФА в такой смеси после термообработки содержится  $\delta$ - $Al_2O_3$  и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  в соотношении примерно 5:1. Можно полагать, что появление  $\delta$ -фазы обусловлено фазовым составом НП-1

Присутствие в смеси глинозема с НП-2 бихромата аммония приводит к ярко выраженному пику на кривых ДТА, соответствующему экзоэффекту в интервале температур 735–930 °C. На дифрактограммах этих образцов помимо  $\delta$ - и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  регистрируется наличие  $\theta$ -фазы и следы  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Соотношение  $\delta$ -,  $\theta$ - и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  примерно 6:3:1. Можно полагать, что наличие оксида хрома способствует кристаллизации  $\gamma$ - $Al_2O_3$  из аморфной фазы глинозема.

По сравнению с данными ДТА этих образцов, для смеси глинозема с НП-3 характерны менее выраженные экзоэффекты в среднем диапазоне температур, отсутствует отчетливый пик. В высокотемпературной области значимых отличий характеристических точек не наблюдается. Экзоэффекты в диапазоне 750–950°C менее выражены и по сравнению со смесью глинозема с НП-1.

Основное отличие фазового состава данной смеси порошков после термообработки при 800 °С от смеси глинозема с НП-2 – небольшое увеличение относительного содержания  $\alpha$ -фазы по сравнению с другими фазами, что объясняется наличием  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе НП-3.

Результаты определения микротвердости показали практически одинаковое значение спеченных образцов, полученных с использованием добавок НП-1 и НП-2. Микротвердость образцов с НП-3 выше в 1.4–1.5 раз. Основным фактором, определяющим повышение микротвердости образцов, полученных с использованием НП-3, является менее интенсивное протекание фазовых превращений на ранних стадиях спекания и соответственно меньшее локальное резкое повышение температур за счет их экзоэффектов, что может приводить к уменьшению образования замкнутых пор, «захваченных» при «припекании» частиц.

## Оптические свойства наночастиц металлов при взаимодействии с красителями

*Герасимчук Наталья Владимировна*

*Баскончина Ксения Кирилловна, Якубовская Анастасия Сергеевна, Швайко Ирина Львовна*

*Кемеровский государственный университет*

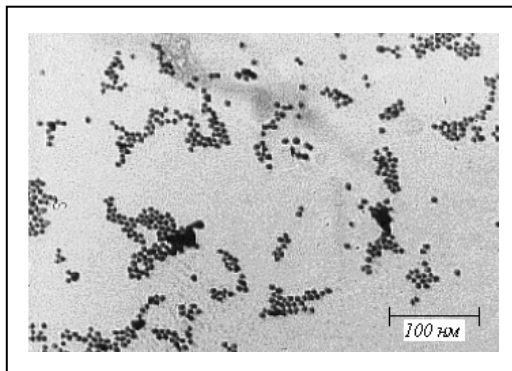
*Звиденцова Надежда Семёновна*

*[natasha-g@list.ru](mailto:natasha-g@list.ru)*

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными локализованным поверхностным плазмонным резонансом [1], и каталитической активностью. Особый интерес представляет исследование оптических свойств кластеров и наночастиц в зависимости от их формы, размеров, состава и окружения. Для наночастиц, и для плазмонных частиц в том числе, велика роль поверхности, что проявляется в их квантоворазмерных спектральных свойствах. Влияние межфазной поверхности отчетливо выражено как для неорганических частиц типа «ядро-оболочка», так и для неорганических частиц, покрытых органической оболочкой, например, из агрегатов красителей. В работе [2] показано, что для красителей с максимумами поглощения J-полос в области плазмонной полосы золота наблюдается провал поглощения за счет интерференции фотовозбужденных состояний наночастиц и J-агрегатов. Обнаружен интересный эффект появления интенсивных полос поглощения агрегатов красителей, который, предположительно, связан с возмущением плазмонами золота электронных уровней агрегатов красителей.

Целью настоящей работы было исследование оптических взаимодействий металлических наночастиц на примере золота с агрегатами карбоцианиновых красителей.

Золотые сферические наночастицы получали восстановлением водного раствора HAuCl<sub>4</sub> цитратом натрия (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>). В доведенный до кипения раствор HAuCl<sub>4</sub> (20 мл 0,001 М) вводили 2 мл 1%-го (0,039 М) раствора цитрата натрия. Продолжали кипятить и непрерывно перемешивать раствор до появления рубиново-красной окраски. Размеры полученных наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотография полученных наночастиц золота приведена на *рис. 1*.



*рис. 1. Микрофотография наночастиц золота,  $d_{cp} = 5$  нм*

Для получения двухкомпонентных наноразмерных систем типа Au/Кр, где Кр – краситель, к 5 мл гидрозоля наночастиц Au добавляли определенное количество  $5 \cdot 10^{-4}$  М спиртового раствора карбоцианинового красителя.

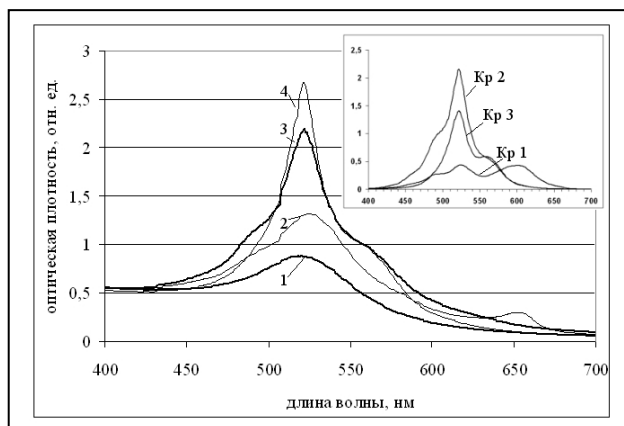


рис.2. Оптические спектры гидрозолей: 1 – Au, 2 – Au/Kp1, 3 – Au/Kp2, 4 – Au/Kp3; на вставке: оптические спектры поглощения водных растворов красителей.

В работе использовали ряд карбоцианиновых красителей, максимум поглощения которых лежит в области плазмонного поглощения наночастиц золота ( $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$ ): Kp1 – соль 3,3'-ди- $\gamma$ -сульфопропил-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианинбетаина и 1,1'-диэтилхино-2,2'-цианина, Kp2 – соль 3,3'-ди- $\gamma$ -сульфопропил-9-этил-5,5'-диметокситиакарбоцианина и 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианина, Kp3 – 3,3'-ди- $\gamma$ -сульфопропил-9-этил-5,5'-диметокситиакарбоцианин-бетаин, пиридиновая соль.

Оптические спектры гидрозолей регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 400 – 700 нм. На рис.2 представлены оптические спектры поглощения Au-наночастиц (1), с добавлением красителей Au/Kp1, Au/Kp2, Au/Kp3 (2-4). На вставке представлены спектры поглощения водных растворов красителей в используемых концентрациях.

Kp1 в водном растворе в используемой концентрации находится в димерной (D,  $\lambda = 487 \text{ нм}$ ), мономерной (M,  $\lambda = 526 \text{ нм}$ ) и J-формах (J,  $\lambda = 602 \text{ нм}$ ) (рис.2. вставка). Для системы Au/Kp1 наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения золота и появление второго пика в области 656 нм. Для системы Au/Kp2 наблюдается уширение пика без увеличения интенсивности по сравнению с полосой поглощения красителя. Для системы Au/Kp3 наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения золота в 3 раза.

Таким образом, показано влияние карбоцианиновых красителей, склонных к J-агрегированию, на оптические свойства гидрозолей золота. Влияние исследованных красителей объясняется экситон-плазмонным взаимодействием наночастиц золота с адсорбированными молекулами красителя.

Список публикаций:

[1] Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner // *Chem. Rev.* 2011, 111, 3828–3857

[2] Шапиро Б. И., Кольцова Е. С., Витухновский А. Г., Чубич Д. А., Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л. // *Российские нанотехнологии.* 2011. Т. 6. № 7-8. С. 83.

## Исследование композиционных наночастиц гидрида магния с углеродом, содержащих титан или никель

**Гребенникова Наталья Владимировна**

Чурилов Григорий Николаевич, Глущенко Гарий Анатольевич

Сибирский федеральный университет

Чурилов Григорий Николаевич, д.т.н.

[nevzgod@list.ru](mailto:nevzgod@list.ru)

Водород является экологически чистым и энергоёмким носителем, однако, на пути его применения встречается множество проблем. Ни один из существующих в настоящее время способов хранения водорода (под высоким давлением, в жидком виде, в криоадсорбированном состоянии) не удовлетворяет предъявляемым технико-эксплуатационным требованиям по содержанию водорода, рабочему давлению, температуре, циклической стабильности, кинетике поглощения и выделения водорода [1]. Широко известно, что магний, образуя гидрид, способен накапливать довольно большое количество водорода (7.6 вес. %), что превышает ёмкость других известных металлических систем, однако низкая скорость гидрирования сдерживает его применение. Улучшить кинетику гидрирования можно путем внесения каталитических добавок, чаще всего для этих целей используются переходные металлы и углерод. Покрытие наночастиц магния слоем переходного

металла (Ni, Ti) существенно снижает барьеры диссоциации молекулярного водорода, а процессы диффузии и гидрирования заметно ускоряются [2-5]. Вопрос о том, какой из предложенных металлов является более подходящим в качестве каталитической добавки, до сих пор остается открытым, так как в литературе встречаются противоречивые данные [4,5]. Углерод также ускоряет процесс сорбции, являясь стабилизатором и препятствует спеканию при многократных циклах гидрирования/дегидрирования [6].

Нами были синтезированы и исследованы водородсорбционные характеристики пяти образцов: Mg-C, Mg-Ti-C, Mg-Ni-C с добавлением водорода в процессе синтеза; Mg-Ni-C, Mg-Ti-C - изучены путем гидрирования под давлением. Синтез нанокompозитов проводили в потоке гелия, в плазме высокочастотной (ВЧ) дуги. Металлы, в виде порошка или стружки, вводились с потоком гелия в процессе синтеза. Для рассмотрения возможности образования гидридов в процессе синтеза в камеру добавлялся водород [7]. Оценку сорбционной емкости по водороду производили при температуре жидкого азота (77 К). Образцы помещали в измерительную ячейку и проводили очистку от сорбированных примесей под вакуумом при температуре 2750 С в течение 90 мин (для образцов 4 и 5, образцы 1-3, гидрированные в процессе синтеза сразу подвергались индукционному нагреву). После очистки, ячейку с образцом охлаждали до комнатной температуры, помещали в сосуд с жидким азотом и подавали в нее водород под давлением 6 МПа. В этом состоянии выдерживали 20 мин. Десорбцию осуществляли при равномерном подъеме температуры со скоростью а температуры 10 С/сек до конечной температуры 7000 С [8].

В результате индукционного нагрева до 700° С трех полученных образцов Mg(10%)-C, Mg(15%)-Ti(1%)-C, Mg(10%)-Ni(3%)-C, гидрированных в процессе синтеза, была зарегистрирована масса десорбированного водорода: 1 – 0 масс. %, 2 - 0 масс. %, 3 – 0,83 масс. %.

Изучение циклической стабильности композита Mg(10%)-Ni(3%)-C гидрированным в процессе синтеза дало следующий результат: температура начала десорбции при повторном цикле составила 4100 С (рис.1), это снижение связано с выгоранием аморфного углерода при первом цикле. Процентное содержание водорода уменьшается на 0,22 масс. %.

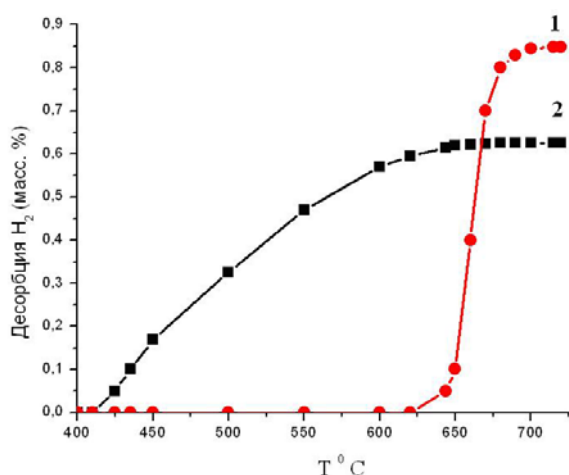


рис.1. Зависимость массы десорбированного водорода от температуры композита Mg(10%)-Ni(3%)-C, гидрированного в процессе синтеза(первый и второй циклы)

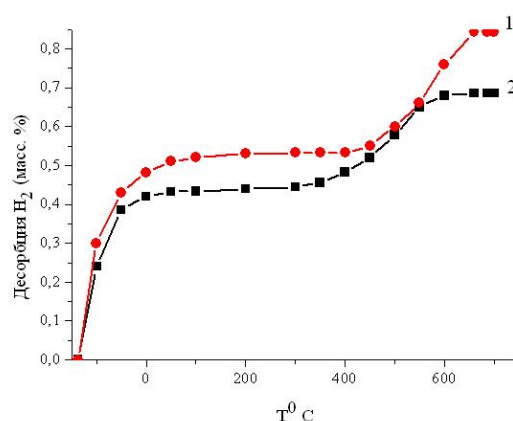


рис.2. Зависимость массы десорбированного водорода от температуры композитов: 1 - Mg(9%)-Ti(0,5%)-C, 2 - Mg(11%)-Ni(3%)-C.

Для сравнения сорбционных характеристик катализаторов, были получены и гидрированы под давлением (pH<sub>2</sub> = 60 МПа.) нанокompозиты Mg-Ni-C, Mg-Ti-C. Методом рентгенофлуоресцентного анализа был определен состав нанокompозитов: Mg(11%)-Ni(3%)-C, Mg(9%)-Ti(0,5%)-C. Представлено сравнение кривых десорбции водорода в нанокompозитах (рис.2). В температурном интервале от -137 до 2000С происходит в основном физическая десорбция - выход водорода из пор нанокompозита, которую мы не учитываем. Масса десорбированного водорода составляет 0,24% в нанокompозите Mg-Ni-C, 0,3% – Mg-Ti-C. Температура начала разложения гидроксида магния в композите Mg-Ni-C - 3000 С, в то время как в Mg-Ti-C она значительно выше - 4500 С. Это объясняется тем, что, при почти нулевых барьерах диссоциации водорода на никеле и титане, диффузионные барьеры в случае с титаном значительно выше (0,27 эВ – Mg, 0,75 эВ - Ti). Вследствие этого, при практически одинаковой сорбционной емкости нанокompозитов, десорбция в Mg-Ti-C заторможена.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что никель, в отличие от титана, активизирует процесс гидрирования магния в процессе синтеза. Кроме того, добавление никеля в малых количествах (3%) не

повышает температуру начала десорбции водорода. Данная работа подтверждает перспективность использования никеля, как катализатора гидрирования.

Список публикаций:

- [1] Ермаков А.Е., Уймин М.А. // *Водородные технологии для развивающегося мира*, 44-47, (2008).
- [2] Гребенникова Н.В., Новиков П.В., Чурилов Г.Н. // *5 Ставеровские чтения*, 34-35, (2009).
- [3] Чурилов, Г. Н. // *Hydrogen Material Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 270-273, (2009).
- [4] Pozzo, M. // *International journal of hydrogen energy*, 34, 1922–1930, (2009).
- [5] Шеляпина, М. Г. // *Физика твердого тела*, 52, 1855-1860, (2010).
- [6] Лукашев, Р. В. // *Водородные технологии для развивающегося мира*, 167–169, (2008).
- [7] Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Марачевский А.В., Селютин Г.Е., Лопатин В.А., Глуценко Г.А // *Наука - производству*, 5, 52-54, (2003).
- [8] Чурилов Г.Н., Костиневич Е.М., Марченко С.А., Глуценко Г.А., Булина Н.В., Зайцев А.И., Внукова Н.Г. // *Письма ЖТФ*, 31(6), 34-36, (2005).

## Способ ввода модификатора в сплав-лигатуру методом механоактивации

*Гущинский Андрей Анатольевич*

*Ефимов Валерий Николаевич, Павлов Евгений Александрович, Гурская Владислава Юрьевна*

*Сибирский федеральный университет*

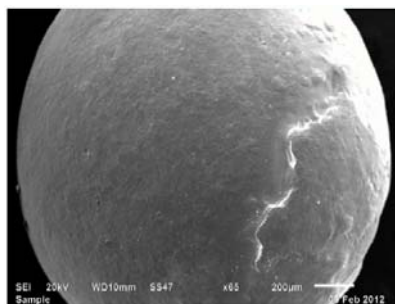
*Скуратов Александр Петрович, д.т.н.*

*[aguschinskiy@mail.ru](mailto:aguschinskiy@mail.ru)*

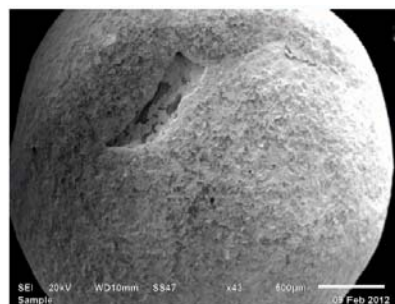
Для придания сплаву требуемых механических свойств, требуется, чтобы в его микроструктуре при кристаллизации образовывались равномерные, мелкие зерна. Обеспечить их возникновение возможно, в том числе с помощью введения в сплав модифицирующей добавки.

Вольфрам - один из самых тугоплавких химических элементов, и ввод его в качестве модификатора в лигатуру для получения ювелирных сплавов может решить поставленную выше задачу. Проблема ввода состоит в том, что вольфрам не имеет фазовых диаграмм состояния ни с одним из химических элементов, входящих в ювелирные сплавы (золотые, серебряные), не образует с ними ни твердый раствор, ни химические соединения.

В работе предложен способ ввода модификатора в виде мелкодисперсного (0,6-1,0 мкм) порошка вольфрама через лигатуру - медные гранулы (рис. 1, а), для этого поверхность медных гранул была предварительно ими плакирована (рис. 1, б).



а



б

рис.1 Поверхность медной гранулы:  
а - до плакирования  $\times 65$ ; б - после плакирования  $\times 43$ .

Плакирование поверхности медных гранул осуществляли с использованием метода механоактивации в планетарной мельнице АГО-2. В качестве мелющих тел (МТ) выступали медные гранулы размером  $-3 +2$  мм, обрабатываемый материал (ОМ) - вольфрамовый порошок. Обработку проводили при факторе энергонапряженности 60g, обеспечивающем внедрение более твердого ОМ плотным слоем в поверхностный слой МТ, соотношение МТ к ОМ 30. Продолжительность обработки составляла 0,5; 1; 3; 5; 10 мин. Установлено, что лучшими характеристиками обладают гранулы со временем их обработки в механоактиваторе 0,5мин. Расплав с такими гранулами менее вязок, отсутствуют элементы шлакования. Расплав гранулировали в плавильно-литейной установке (ПЛУ) Ньютек-515. Микроструктура гранул представлена на снимках (рис.2).

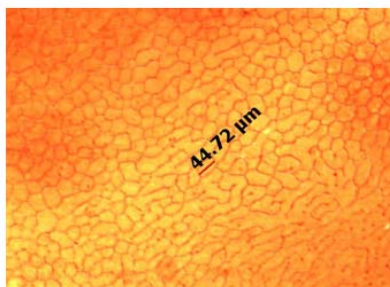


рис.2. Микроструктура гранул сплав -лигатуры x100

Микроструктура гранул сплав-лигатуры после плавки имеет гомогенное зеренное строение, полностью отсутствует дендритная ликвация, что говорит о положительной роли вольфрама как модификатора. При плакировании поверхности медных гранул в течение 0,5 мин после переплава и гранулирования зерна в лигатурной грануле находятся в пределах 40-50 мкм, после плакирования в течение 1 мин - 80-120 мкм. Основываясь на понятии «структурная наследственность», можно предполагать, что при введении данной лигатуры в ювелирный сплав полуфабрикат после операции непрерывного литья будет иметь гомогенное мелкозернистое строение с одинаковыми механическими свойствами по всей его длине, что благоприятно скажется на его дальнейшей пластической деформации при производстве ювелирных изделий.

## Структурные особенности двумерного суперионного проводника $\text{CuCrS}_2$

Давлетшина Алиса Данисовна

Башкирский государственный университет

Акманова Гузель Рифкатовна, к.ф.-м.н.

[davletshinaalisa@rambler.ru](mailto:davletshinaalisa@rambler.ru)

Структура соединений  $\text{MCrX}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) впервые была изучена в работе Хана и Лорента [1]. Ими были синтезированы эти фазы и показано, что они обладают гексагональной структурой. Но предложенная ими модель структуры была опровергнута позже более тщательными исследованиями [2, 3]. Бонгерс и др. [2] заметили, что экспериментальные интенсивности дифракционных пиков, наблюдаемые для соединений  $\text{MCrX}_2$ , не согласуются с интенсивностями, рассчитанными для структур, предложенных в [1]. Поэтому, варьируя координаты атомов, они получили удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных интенсивностей. Низкотемпературная фаза соединений  $\text{MCrX}_2$  принадлежит к пространственной группе  $R\bar{3}m$ . В гексагональном представлении элементарной ячейки все атомы занимают 3 (a) положения:

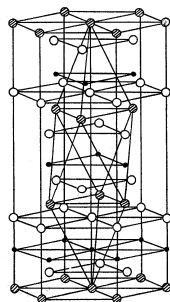
0	0	2
$2/3$	$1/3$	$1/3+z$
$1/3$	$2/3$	$2/3+z$

На рис.1 представлена элементарная ячейка соединений  $\text{MCrX}_2$  в гексагональном и ромбоэдрическом представлениях. Как видно из рисунка, элементарная ячейка в гексагональном представлении содержит три формальные единицы, а в ромбоэдрическом - лишь одну.

Высокотемпературные исследования соединений  $\text{MCrX}_2$  были проведены рентгенографическими методами [3]. Анализ полученных интенсивностей показал, что пространственная группа высокотемпературной модификации  $R\bar{3}m$ , все атомы находятся в 6(c) позициях:

0	0	2
$2/3$	$1/3$	$1/3\pm z$
$1/3$	$2/3$	$2/3\pm z$

Тетраэдрические позиции образуют псевдодвумерную ячейку, состоящую из двух подрешеток, обозначенных как  $\alpha$  и  $\beta$  на рис.2. При низких температурах ионами меди (серебра) занята лишь одна из подрешеток.



● - Cr  
○ - S, Se  
○ - Cu, Ag

рис.1. Элементарная ячейка соединений  $MCrX_2$  при комнатной температуре в гексагональном и ромбоэдрическом представлении

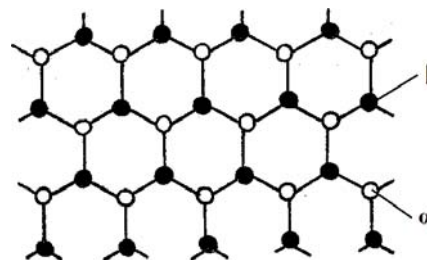


рис.2. Ячеистая подрешетка ионов меди (серебра)

С увеличением температуры происходит перераспределение ионов меди (серебра) по обеим подрешеткам  $\alpha$  и  $\beta$ , приводящее к фазовому переходу. Методами рентгенографии и при исследовании теплоемкости [3] были определены температуры фазового перехода: 675 К - для  $CuCrS_2$ , 670 К - для  $AgCrS_2$ , 463 К - для  $CuCrSe_2$ , 475 К - для соединения  $AgCrSe_2$ .

Выше температуры фазового перехода ионы  $Cu^+$  и  $Ag^+$  статистически распределены по всем тетраэдротам, вероятность заполнения ионами меди (серебра) подрешеток  $\alpha$  и  $\beta$  одинакова и равна 0,5.

Нами проводились подробные исследования динамики температурного разупорядочения ионов меди в  $CuCrS_2$ . Известно, что данное соединение при температуре 403°C испытывает фазовый переход второго рода. Характер термического разупорядочения ионов меди был изучен на основе анализа температурной зависимости интенсивности дифракционных пиков (104) и (015). Поскольку плоскость (015) содержит ионы меди, а плоскость (104) не содержит их, то перераспределение ионов меди должно приводить к разному характеру изменения интенсивностей данных дифракционных пиков.

На рис.3 представлена зависимость  $I_{104}$  и  $I_{015}$  от температуры для системы  $CuCrS_2$ . Поскольку плоскость (015) содержит ионы меди, а плоскость (104) не содержит их, то перераспределение ионов меди должно приводить к разному характеру изменения интенсивностей данных дифракционных пиков. Действительно, при повышении температуры интенсивность линии (015) постепенно уменьшается и сливается с фоном при температуре 425 °С, а относительная интенсивность линии (104) возрастает.

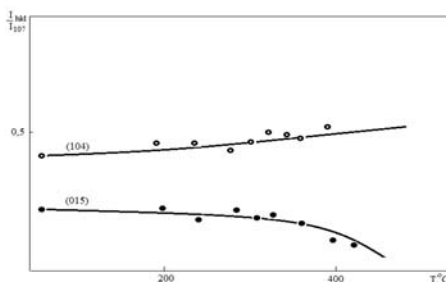


рис. 3. Температурные зависимости относительных интенсивностей дифракционных

Были рассчитаны интенсивности дифракционных линий (104) и (015) по выше представленным формулам при вариации степени заполнения  $\alpha$ -подрешетки ионами меди. Сравнение показало, что при комнатной температуре  $\alpha$ -подрешетка заполнена с вероятностью 0,95. Состояние полного разупорядочения, когда подрешетки  $\alpha$  и  $\beta$  заполнены равновероятно, соответствует температуре выше 400 °С. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки "a" и "c" испытывают аномалию при 400 °С, что связано с полным разупорядочением в подрешетке ионов меди.

Список публикаций:

- [1] Hahn H., De Lorent Ch. Uber ternare Chalcogenide der Chroms mit einwertigen Kupfer und Silber // Z.Anorg.Allg.Chem. -1957. -B. 290, № 1.2. - S.68-81.  
[2] Vongers P.F., van Bruggen C.F., Kooptra J., Omloo W.P.F.A.M., Wiegers G.A., Jellinek F. Structures and magnetic properties of some metal (I) chromium (III) sulphides and selenides // J.Phys.Chem.Solids. - 1968. - V.29, № 6. - P.977-984.  
[3] Engelsman F.M.R., Wiegers G.A., Jellinek F., van Laar B. Crystal structures and magnetic structures of some metal (I) chromium (III) sulphides and selenides // J.Solid State Chem. - 1973. - V.6, № 4. - P.574-582.

## Теоретическое исследование наноструктур C<sub>60</sub>-УНТ

Демин Виктор Александрович

Артюх Анастасия Александровна, Чернозатонский Леонид Александрович  
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Чернозатонский Леонид Александрович, д.ф.-м.н.

[Demin\\_v\\_a@mail.ru](mailto:Demin_v_a@mail.ru)

Аллотропные модификации углерода, такие как фуллерен, графен и нанотрубки, обладают различными уникальными свойствами и являются перспективными материалами для широкого прикладного применения.

Несмотря на значительный прогресс в создании кремниевых солнечных элементов, идет поиск новых путей повышения эффективности и снижение затрат элементов фотовольтаики, в котором нанотехнологии занимают одно из главных мест. Перспективным материалом в этом плане являются фуллерены, которые дают высокое разделение заряда и эффективное его «собираение». В 2007 году в качестве фотогальванического элемента впервые был предложен и синтезирован композит C<sub>60</sub> - функционализированные углеродные нанотрубки (УНТ). Было показано, что даже если между C<sub>60</sub> и УНТ нет химической связи, электрон, захваченный фуллереном, будет перенесен на УНТ, так как это энергетически выгодно.

В данной работе рассматриваются свойства одностенных УНТ, покрытых оболочкой из фуллеренов FT<sub>i</sub>n, i= h или s – гексагональная или квадратная упаковка в фуллереновой «шубе», n- число фуллеренов C<sub>60</sub> на кольце вокруг УНТ.

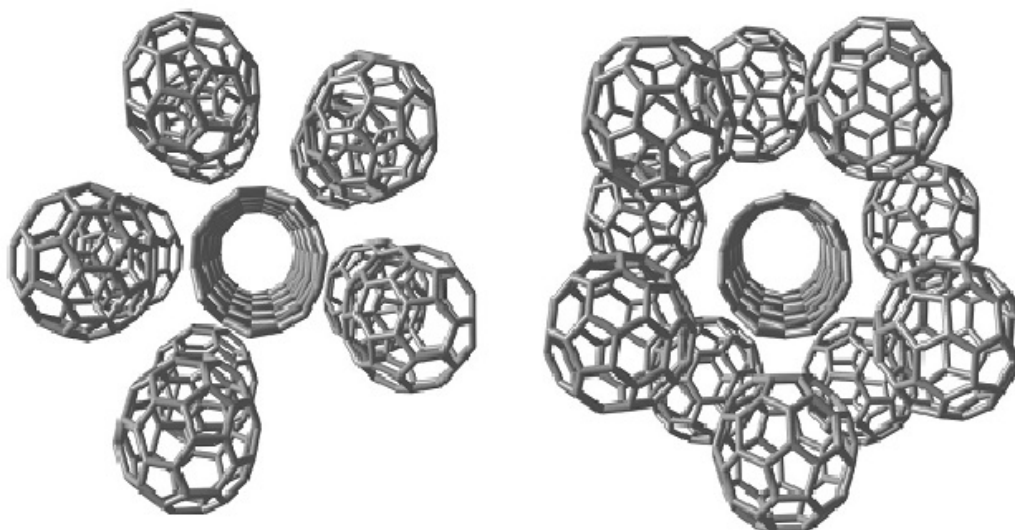


рис.1 Углеродная нанотрубка (7,0), покрытая оболочкой из 5 C<sub>60</sub>, расположенных по кольцу, с упаковкой гексагонального (справа) и квадратного типа (слева)

Оптимизация геометрии структур проводилась методом молекулярной механики с использованием потенциалов Бреннера и Леннарда-Джонса в рамках программного пакета *GULP 0*.

Для получения зонной структуры исследуемых структур был использован программный пакет *Siesta 0*, реализующий метод *DFT (density-functional theory)*. Показана применимость метода *DFT* для расчета углеродных структур, связанных ковалентными и ван-дер-ваальсовыми связями.

Были построены две структуры с различным расположением фуллеренов FT<sub>s</sub>5 и FT<sub>h</sub>5 вокруг зигзагообразной нанотрубки (7,0) (рис.1). Для данных конфигураций были получены энергии образования в расчете на один атом.

Для обоих типов структур были построены зонные структуры. Трубка (7,0) – полупроводник. Показано, что наличие оболочки из фуллеренов вокруг нанотрубки не меняет характер проводимости.

Список публикаций:

[1] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.* 62 6 1993

[2] C.Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal, M. Chowalla, S. Mitra, *J. Mater.Chem.* 2406-2411, 17, 2007..

[3] J.D. Gale and A.L. Rohl, *Mol. Simul.*, 29, 291, 2003

[4] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 (2002)



## Особенности физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств полупроводниковых материалов на основе SnO<sub>2</sub>.

Добросмыслов Сергей Сергеевич

Кирко В. И., Нагибин Г. Е.

Сибирский федеральный университет

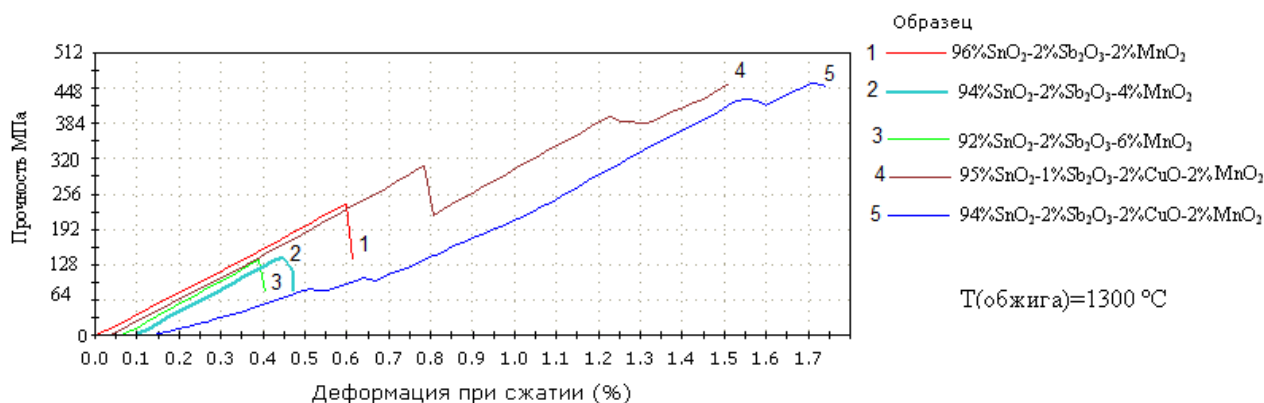
[Dobrosmislov.s.s@gmail.com](mailto:Dobrosmislov.s.s@gmail.com)

Керамика на основе диоксида олова нашла применение во многих отраслях: электроники, электротехники, электрохимии, катализа, биотехнологии, металлургии, атомной и химической промышленности и др. [1]. SnO<sub>2</sub> – полупроводник (n – типа) с энергией запрещенной зоны 3,54 эВ [2], свойства которого во многом определяются микро структурой и методом синтеза. Широкий диапазон областей применения накладывает особые требования к свойствам материала, и как следствие, к методам его синтеза.

Высокопористые поликристаллические материалы с большим количеством структурных дефектов применяются в качестве катализаторов и полупроводниковых газовых сенсорах. Кислородные вакансии, образующиеся в поверхностно активных слоях пор диоксида олова, являются участками физической или химической адсорбции, наличие которых необходимо для газочувствительности. С другой стороны, высокоплотные керамики на основе SnO<sub>2</sub> в связи с высокой электропроводностью при высоких температурах используются в качестве электродов [3], работающих при высоких температурах, например для электролиза алюминия и производства стекла.[4].

Методика экспериментов. Образцы изготавливались по классической керамической технологии. Исходная навеска порошка SnO<sub>2</sub> приготавливалась в водном растворе солей Mn и Cu. После этого происходило формирование готового изделия при использовании в качестве связки 5 % раствора поливинилового спирта. Обжиг изделия проходил при температуре 1300 °С и 1400 °С в течение 2 ч. Исследование электропроводности осуществлялось четырехконтактным методом [5]. Механические свойства (предел прочности на сжатие) измерялись с помощью прибора Instron 3369. Кристаллическая структура синтезированных керамик контролировалась рентгеноструктурным анализом (РФА) на приборе XRD 6000.

На *рис. 1* приведены результаты исследований прочности керамик при одноосном сжатии, полученных на измерительной машине Instron 3369.



*рис. 1* результаты испытаний полученных на измерительной машине Instron 3369

Как видно из рисунка, предел прочности керамики с увеличением концентрации MnO<sub>2</sub> уменьшается. Модуль Юнга практически не меняется. Небольшая добавка стеклообразующей фазы CuO приводит сильному увеличению предела прочности и изменению характера деформации и разрушения (от классически хрупкого до вязко-хрупкого). На кривых в ряде случаев происходит скачкообразное разрушение материала, что свидетельствует об изменении характера деформации.

На *рис. 2* приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления для нескольких исследуемых образцов.

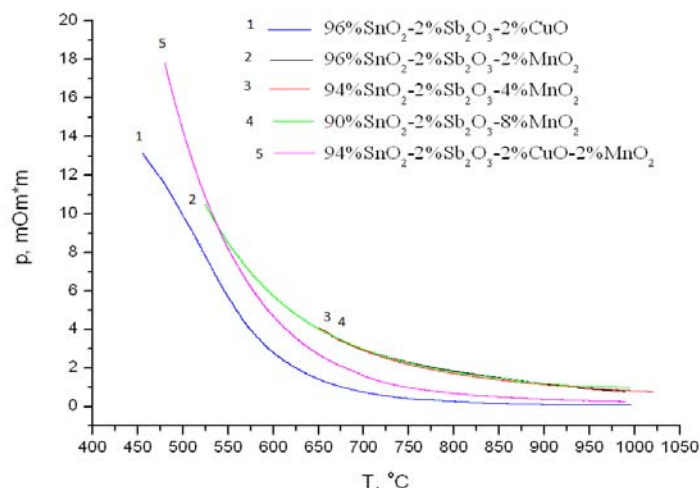


рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления материалов на основе диоксида олова от температуры с различной концентрацией диоксида марганца.

Как было сказано выше, в качестве добавки, улучшающей проводимость материала, использовался  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . В составах, представленных на рис. 2, концентрация оксида сурьмы постоянна (число носителей электрического заряда). В этой связи удельное электрическое сопротивление определяется качеством электрического контакта между спеченными частицами. Самое низкое УЭС у материала, полученного с использованием  $\text{CuO}$ , и оно составляет  $0.09 \text{ мОм}\cdot\text{м}$ .

Выводы:

1. Наилучшими электрофизическими характеристиками обладают образцы состава  $96\% \text{SnO}_2\text{-}2\% \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}2\% \text{CuO}$ , полученные при температуре обжига  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
2. Замена в составе  $\text{CuO}$  на  $\text{MnO}_2$  приводит к деградации механических свойств материала;
3. Использование комбинации УДП добавок  $\text{MnO}_2 - \text{CuO}$  приводит к существенному повышению механической прочности и смене механизма разрушения от классически хрупкого до вязко-хрупкого.

Список публикаций:

- [1] Nistro D. Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense  $\text{SnO}_2$ -based ceramics / D. Nistro, G. Fabbri, G. C. Celotti, A. Vitlosi // JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 38 (2003) 2727 – 2742.
- [2] Кнуняц И.Л. Химическая энциклопедия в пяти томах том 3 / Н.С. Зефиоров, Н.Н. Кулов// том 3 стр 379
- [3] Добросмыслов С. С. Исследование физико-механических и электрофизических свойств электропроводящих огнеупорных керамик на основе  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$  / С.С. Добросмыслов, В.И. Курко, Г.Е. Нагибин, О. А. Резинкина, Е.И. Степанов Огнеупоры и техническая керамика • № 6 • 2010 С. 7 – 10.
- [4] Haarber G.M. Depolarised gas anodes for aluminium electrowinning / G. M. HAARBERG, E. KVALHEIM, A.P. RATVIK, S.J. XIAO, T. MOKKELBOST // Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010) 2152–2154.
- [5] Kirko V.I. Foam Metals High – Temperature Electrical Characteristics Investigation/S.S. Dobrosmislov, A.O. Gusev, D.A. Simakov, E.I. Stepanov//Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.– 2008. – № 3. – P. 256-262.

## Исследование влияния кавитационной обработки на адгезионные свойства углеродных материалов

Емельянова Татьяна Юрьевна

Петров Дмитрий Викторович

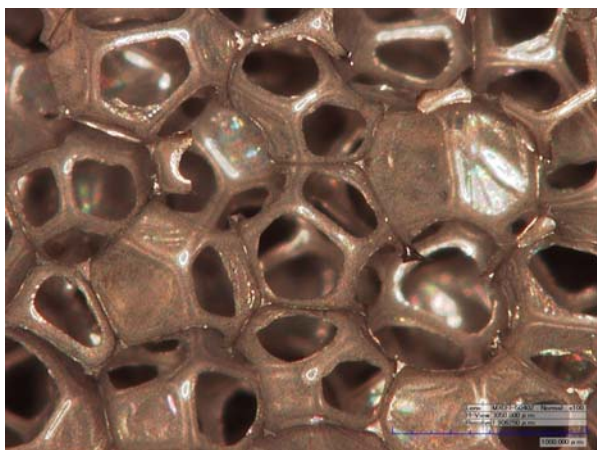
Сибирский федеральный университет

Кашкина Людмила Васильевна, к.ф.-м.н.

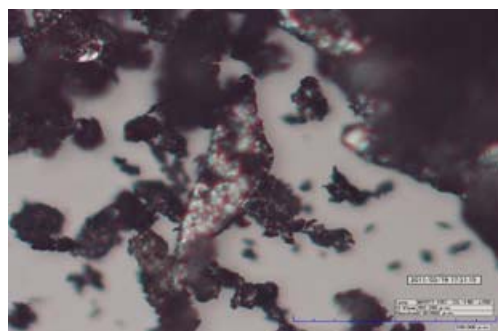
[zvetskax@mail.ru](mailto:zvetskax@mail.ru)

В работе исследован композиционный материал на основе пенополиуретана с углеродными наполнителями (модифицирующие добавки) трех видов: фуллереносодержащая сажа, древесная сажа, природный графит. Известно, что на свойства композиционных материалов влияют технология их получения, физико - химические свойства модифицирующих добавок, способность наполнителей образовывать адгезионные связи с полимерной матрицей. Пенополиуретан имеет ярко выраженную ячеистую структуру.

97% объема занимают поры, 3% от объема приходится на твердый каркас, придающий материалу механическую прочность. Синтез осуществлялся методом однократной пропитки в течение 2 мин. при погружении образца в водную взвесь под давлением, и последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Концентрация твердого продукта во взвеси - 3%. Взвеси с фуллереносодержащей сажей получены путем механического перемешивания порошка в водопроводной не отстоянной воде (образец N1). Для получения взвесей с частицами древесной сажи и графита применялась кавитационная гидродинамическая технология. Взвесь приготавливалась на дистиллированной и не отстоянной водопроводной воде. Использовались два кавитатора роторного типа (режим суперкавитации). У Кавитатора-1 мощность электродвигателя 1 кВт, частота вращения ротора 10000 об/мин., объем рабочей камеры 100мл. У Кавитатора-2 мощность 4 кВт, частота вращения 2880 об/мин., объем рабочей камеры 3000 мл. Для всех образцов время кавитационной обработки - 60с. Приготовлено 10 образцов (размер 20x20x20 мм) при одинаковых условиях синтеза (давление при насыщении образца, время пропитки, концентрация твердой фазы в взвеси, режим сушки). Исследовалось влияние кавитационного воздействия на адгезионные свойства древесной сажи, природного графита. Экспериментальные методы: оптическая микроскопия, резонансный СВЧ-метод. Пропитка взвесью с фуллереносодержащей сажей была нестойкой. (не отстоянная водопроводная вода). Образец оставлял след на бумаге, сажа осыпалась с поверхности. Цвет образцов, приготовленных с применением кавитационной технологии, был различным: от черного до серого. Наиболее темными (почти черный цвет) были образцы, пропитанные древесной сажей (образец N2) и порошком природного графита (образец N3). Вода - не отстоянная водопроводная. Кавитационная обработка этих образцов проведена на Кавитаторе - 2. Сажа не осыпалась с поверхности образцов, следа на бумаге от образцов не было (образцы N2, N3). Из *рис.1* видно, что частицы сажи образовали адгезионные связи с частями каркаса полиуретана. В результате возникли электропроводящие структуры. Это подтверждается изменением поглощающей способности полученных материалов. Поглощение в диапазоне частот СВЧ измерялось резонансным СВЧ-методом. Обнаружено усиление поглощения электромагнитного излучения на частоте 2 ГГц в образце N3 в 1.5 раза по сравнению с образцом N1 и в 1.2 раза, по сравнению с образцом N2. Следовательно, кавитация усиливает адгезию частиц сажи и графита в полиуретане. Больше влияние на графит кавитация оказывает вследствие сильного диспергирования. Его структура сформирована из параллельно расположенных пачек углеродных плоскостей. Кавитационное диспергирование приводит к его утончению. Известно, что графен обладает очень сильной адгезионной способностью. Подобно одиночным графеновым плоскостям, тонкие пластинки графита также обладают повышенной адгезионной способностью по сравнению с сажевыми частицами.



*рис.1. Вид структуры пенополиуретана с модифицирующими добавками (древесная сажа). Оптический микроскоп XSP-128H, увеличение x100*



*рис 2. Графитовые пластинки после кавитационного диспергирования. Оптический микроскоп XSP-128H, увеличение x700*

#### Список публикаций:

[1] Бибииков С.Б., Прокофьев М.В., Смольникова О.Н. «Объемные композиционные материалы с резистивными свойствами». Сборник трудов «Международная аэрокосмическая школа», Украина, Крым, мыс Сотера, 8 – 25 июля 2009 г, с. 693.

## Модификация ИК спектров карбиноидных пленок при старении

*Живулин Владимир Евгеньевич*

*Песин Леонид Абрамович, Маргамов Ирик Гаязович*

*Челябинский государственный педагогический университет*

*Песин Леонид Абрамович*

*[Zhivulinve@mail.ru](mailto:Zhivulinve@mail.ru)*

Поливинилиденфторид (ПВДФ) обладает рядом уникальных физических свойств: механической прочностью, высокой химической инертностью, термической стабильностью и биосовместимостью. Благодаря этим свойствам ПВДФ широко используется в технике и медицине. Кроме этого привлекает возможность создания на его поверхности одномерных углеродных структур – карбиноидов, что является одной из перспективных задач современной науки. Исследование способов модификации ПВДФ, а затем структуры и свойств модифицированного полимера актуально для развития микро– и нанoeлектроники. Для широкого практического применения такого нового материала ключевое значение имеет его стабильность. Известно, однако, что свойства многих синтетических материалов при хранении и эксплуатации меняются [1]. В научной литературе это явление получило название «старение». Процессы, происходящие при этом, изучены недостаточно, поэтому задача их исследования представляется актуальной.

Образцы были приготовлены методом химического дегидрофторирования из частично кристаллического поливинилиденфторида марки *Kynar 720* исходной толщины 50 мкм. Дегидрофторизирующая смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетоне в объемном отношении 1:9. В результате были получены образцы с продолжительностью дегидрофторирования 10 минут, 1, 3, 7, 24 часа. Регистрация ИК спектров производилась спектрометром «Spektrum One B» фирмы «Perkin Elmer Instrument» в интервале волновых чисел 370–4000 см<sup>-1</sup> в режиме пропускания до и после химического дегидрофторирования, а также спустя два месяца хранения в темноте в атмосфере воздуха. Полученные величины поглощения приводились к оптической плотности логарифмированием. Затем интенсивности всех спектров нормировались на толщину пленок, которая определялась интерференционным методом. В областях слабого поглощения 2000-2800 см<sup>-1</sup> и 3200 – 4000 см<sup>-1</sup> измерялось положение максимумов и минимумов интерференции. По полученным значениям строилась зависимость положения минимумов и максимумов от их условного порядкового номера, и вычислялся коэффициент наклона  $k$  полученной прямой. Толщина вычислялась по формуле:

$$D = \frac{1}{4k}$$

где  $D$  – толщина пленки,  $k$  – коэффициент наклона. Дальнейшая обработка проводилась при помощи компьютерной программы PeakFit v4.12.

Количественной характеристикой степени карбонизации пленок может служить доля двойных углерод-углеродных (C=C) связей. Интегральная интенсивность пика поглощения двойных углерод-углеродных (C=C) связей пропорциональна их концентрации в образце. Количественной мерой не прореагировавшего ПВДФ может служить интегральная интенсивность узкой полосы поглощения с центром 765 см<sup>-1</sup>, возникающего вследствие колебаний CF<sub>2</sub>+δССС групп [2]. Отношение площадей указанных полос может характеризовать соотношение модифицированного и оставшегося неизменным материала образца.

На *рис. 1* показано изменение данного параметра при синтезе и после двухмесячного хранения.

Анализ ИК спектров в области волновых чисел 1430–1800 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям C=C связей, свидетельствует, что, как правило, с увеличением продолжительности карбонизации и времени хранения образцов доля карбонизованного вещества возрастает. Последний результат демонстрирует продолжение модификации (старение) частично карбонизованных пленок после окончания воздействия на них дегидрофторизирующей смеси. Изменяется и форма обсуждаемой полосы, поэтому нельзя исключить влияния процессов окисления и гидратации при хранении в атмосфере воздуха, которые, тем не менее, как показали наши оценки, не являются доминирующими. Для оценки процесса гидратации была измерена доля ОН групп. Данная полоса поглощения расположена в области 2830 – 3739 см<sup>-1</sup>. Интегральная интенсивность указанной полосы пропорциональна ее количеству в образце. Так же в указанной области наблюдается дублетная полоса в частотном диапазоне 2901 - 3160 см<sup>-1</sup> соответствующая симметричным (2981 см<sup>-1</sup>) и асимметричным (3023 см<sup>-1</sup>) колебаниям СН<sub>2</sub> групп. Измерялись интегральные интенсивности в указанных диапазонах, после этого вычитанием вычислялся вклад ОН групп. Отношение данной интегральной интенсивности к интегральной интенсивности с центром 765 см<sup>-1</sup> характеризует количество ОН групп в образце. Данное отношение изменяется в меньшей степени, чем вышеуказанное с увеличением продолжительности карбонизации и временем хранения образцов.

Был проведен анализ фазового состава образцов. Для этого была использована полоса поглощения образованная колебаниями  $\text{CF}_2 - \delta\text{ССС}$  групп. Выделялся участок спектра в интервале  $580 - 630 \text{ см}^{-1}$ , после линейного вычитания фоновой составляющей указанный диапазон раскладывался на 2 кривые гаусса с центрами  $605 \text{ см}^{-1}$  (аморфная составляющая) и  $615 \text{ см}^{-1}$  (кристаллическая составляющая) вычислялись площади под указанными кривыми. Отношение указанных площадей характеризует изменение аморфной и кристаллической составляющей образцов во время синтеза и последующего хранения. Вычисленный параметр показал, что при дигрофторировании доля аморфной составляющей в образце уменьшается и остается неизменным при дальнейшем хранении. Это может быть следствием того что аморфная составляющая ПВДФ больше подвержена действию дегидрофторизирующей смеси.

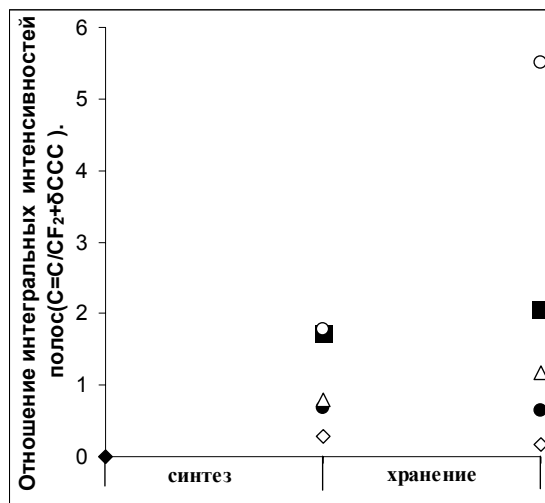


рис.1. Зависимость отношения интегральной интенсивности полос поглощения двойных углерод-углеродных ( $\text{C}=\text{C}$ ) связей к интегральной интенсивности полосы с центром  $765 \text{ см}^{-1}$  от продолжительности хранения образцов:  $\blacklozenge$  - 0;  $\diamond$  - 10 мин;  $\bullet$  - 1;  $\triangle$  - 3;  $\blacksquare$  - 7;  $\circ$  - 24 ч.

Список публикаций:

- [1] Маргамов И.Г. / И.Г.Маргамов, С.Е.Евсюков, Л.А.Песин и др. // Журнал прикладной химии. – 2003. Т. 76. – С. 603 – 604.  
 [2] Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. 1996. 65(10). С. 936–987.

## Механизмы упрочнения кристаллов калий – гадолиниевого вольфрамата, легированного примесью неодима $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$

Живулин Дмитрий Евгеньевич

Брызгалов Александр Николаевич, Волков Петр Вячеславович

Челябинский государственный педагогический университет

Брызгалов Александр Николаевич, д.ф.-м.н.

[zhivulin-74@mail.ru](mailto:zhivulin-74@mail.ru)

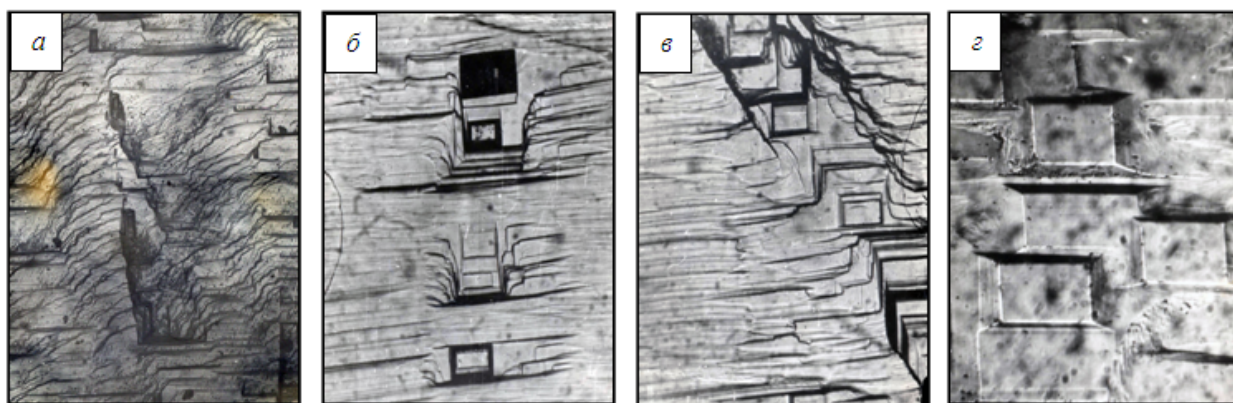
Важнейшей задачей квантовой электроники является расширение спектрального диапазона частот источников лазерного излучения. В исследуемых нами кристаллах  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  (КГВ) проблема решена путем внедрения активной примеси неодима, что позволяет получить эффект вынужденного (ВКР) и спонтанного (СКР) комбинационного рассеяния. Указанные свойства зависят не только от совершенства кристаллов, распределения активной примеси и ее концентрации [1], но и от механической прочности материала. Кроме того, прочность кристаллов играет большое значение при изготовлении рабочих тел для твердотельных лазеров.

Для исследования прочности использовались плоскопараллельные пластины кристаллов КГВ среза (010) размером  $15 \times 5 \times 2$  мм, выращенных методом раствор - расплавной кристаллизации с различной концентрацией неодима в расплаве. Образцы подвергались гидротермальному травлению, «сильному» на первом и «слабом» на втором этапе. В качестве травителя был использован 5% раствор КОН.

Поверхность образцов исследовалась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4 с увеличением  $\times 300$ .

Структура вольфрамата на молекулярном уровне состоит из ионов кислорода с гексагональной упаковкой в плоскости (010), в октаэдрических пустотах которых рядами располагаются ионы гадолиния, калия и вольфрама в направлении [001]. Затем следует второй слой, в котором заполненные ряды октаэдров смещены на один ряд, а в третьем слое наблюдается структура первого слоя. Образуется трехслойный пакет, ограниченный плоскостями (100), (010) и (001). Под действием упругих сил происходит смещение октаэдров вдоль рядов по плоскости (100) в направлении [001]. В результате этого появляется лишняя полуплоскость (001) и образуется краевая дислокация с вектором Бюргерса [001], линией дислокации [010] и с плоскостью скольжения (100).

Упрочнение кристаллов без примеси неодима в кристаллах КГВ основано на дислокационном механизме. Согласно теории Орована [2,3], перемещение фронта слоя деформации образовано винтовыми дислокациями с вектором Бюргерса и линией дислокации одного направления, лежащими в данном случае в плоскости (010). При взаимодействии с макровключениями и дислокациями, слои резко меняют направление или тормозятся. Таким образом, замедляется перемещение слоев деформации за счет дефектов, которые играют роль стопоров *рис.1,а*.



*рис.1. Кристаллы КГВ при увеличении  $\times 300$ , а) изменение направления распространения слоев деформации при взаимодействии с дефектами б) слои роста и взаимодействие их с дефектами в) поврежденный участок поверхности г) пластинчатая субструктура кристалла.*

При внедрении ионов неодима увеличивается плотность краевых дислокаций и макроскопических включений, при этом границы слоев деформации преобразуются в границы слоев роста и носят прямолинейный характер параллельно плоскости (100) *рис.1,б*. На участках выхода краевых дислокаций и макроскопических примесей наблюдается смещение слоев. Проявляется блочная структура с границами, образованными стенками краевых дислокаций.

При повторном «слабом» травлении слои роста исчезают, и на поверхности (010) выявляются пластинки одинаковой геометрической формы и направления.

Методом склерометрии обнаружено, что при нарушении поверхности механическим способом происходит выкалывание пластинок *рис 1,в*. При этом ни одна пластинка не разрушается.

Ямки травления на участках макровключений имеют плоское дно, а на дислокациях - острое, но их контуры сохраняют геометрическую форму согласно симметрии исследуемой поверхности (010). Форма пластинок и дефектных ямок травления имеют симметрию грани (010) и молекулярного трехслойного пакета *рис 1,г*.

Образование пластинчатой субструктуры является еще одним механизмом упрочнения кристаллов.

Пластинчатая субструктура является следствием распределения тепловой энергии в открытой термодинамической системе. В результате низкой теплопроводности часть тепловой энергии рассеивается на дефектах и в окружающую среду, а другая часть сохраняется и распределяется внутри кристалла, образуя пластинки. Данный механизм согласуется с теорией самоорганизации И. Пригожина.

Список публикаций:

- [1] Акимова В. М., Брызгалов А. Н. Определение оптимальной концентрации активной примеси неодима кристаллов калий – гадолиниевого вольфрамата // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»* - 2008- №22. - С. 19-22.
- [2] Orowan E. *Problems of plastic gliding*. // *Proc. Phys. Soc.*, 1940, vox. 52, N 1, p. 8 – 22
- [3] Смернов Б.И. *Дислокационная структура и упрочнение кристаллов* // *Л., «Наука», 1981. 236 с.*

## **Особенности работы СЗМ NanoEducator**

*Зеленцов Никита Александрович*

*Мартовицкий Евгений Владимирович*

*Иркутский государственный университет*

*Просекин Михаил Юрьевич, к.ф.-м.н.*

*[dietolife@gmail.com](mailto:dietolife@gmail.com)*

В мире существует большое количество приборов, связанных с исследованием поверхности какого-либо материала на микро и нано-уровнях. Все они, конечно, имеют свои особенности работы. Сканирующий зондовый микроскоп СЗМ NanoEducator не исключение и предоставляет много возможностей как при использовании и получении наиболее информативных и качественных сканов в режимах атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), так и более хороших изображений при работе в режиме литографии. Следует учитывать множество факторов, влияющих на работу самого прибора, учет которых для разных типов образцов позволяет получить более качественный результат. В докладе представлены особенности резонанса, подвода зонда к образцу, работы системы обратной связи, рабочей точки, параметров сканирования и качественного получения изображений при использовании режима литографии.

В процессе работы с прибором СЗМ Nanoeducator удалось эмпирически выявить ряд нюансов, которые позволяют более осознано подходить к сканированию поверхности на микроуровне и правильной интерпретировать видимое на рисунке изображение. При использовании прибора целесообразно учитывать следующие нюансы:

- Правильное понимание принципа сканирования и траектории движения сканера под зондом поможет интерпретировать микрорельеф образца и говорить о неточностях получаемого изображения.
- Особенности работы системы обратной связи, у которой есть собственная задержка от момента изменения рельефа до момента регистрации этого изменения, обусловленная особенностями элементов сканера. Эта задержка является аппаратной и равна примерно 1мс.
- При определении резонанса следует анализировать не только остроту и общую форму пика, но и смотреть на такие параметры как добротность, выходная амплитуда, а также частоту, с которой колеблется зонд. При учете этих параметров можно получить более устойчивый подвод и минимизировать помехи при сканировании.
- Проведение процедуры подвода можно проводить двумя способами, один из которых заключается в фиксации амплитуды колебания зонда еще в процессе подвода, манипулируя параметрами рабочей точки и усиления обратной связи. Второй состоит в том, чтобы минимизировать движение столика сканера за счет манипуляции параметрами рабочей точки и усиления обратной связи при установке параметров сканирования.
- При установке оптимальных параметров сканирования можно получить сканы более высокого разрешения без ущерба продолжительности получения одного изображения. Достигается этот эффект при манипулировании параметрами разрешения и скорости сканирования (прямой и обратной).
- Работая в режиме литографии, для получения наиболее качественных рисунков следует учитывать многие факторы, например, насколько острым является кончик иглы, насколько твердая металлическая проволока, насколько твердый образец, на котором будет производиться нанесение нанорисунка, и т.д.

С первого взгляда может показаться, что процесс непосредственной работы на приборе занимает большую часть эксперимента, но это не совсем так, скорее сказать - не для всех образцов. Сканируемые поверхности требуется заранее подготовить с учётом видов веществ, которые в дальнейшем дадут нам результат в виде качественных и достоверных изображений сканируемой области поверхности. Дело в том, что для получения результатов методом АСМ нужно учитывать нюансы самого процесса сканирования, которые будут влиять на образец и получаемое изображение. Например то, что остроконечная часть иглы с помощью Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия может «расталкивать» не закреплённые частицы на поверхности образца, или продавливать сканируемую поверхность, которая амортизирует в зонд. Но также не стоит забывать что в процессе закрепления образца мы можем повредить его структуру и вместо ожидаемых результатов можем получить совсем не то, что соответствовало нашим представлениям. В результате учёта этих и других особенностей, процесс подготовки образца становится вовсе не тривиальной задачей.

В работе приведены все вышеописанные особенности и нюансы, а также описаны способы их учета. Данная работа была составлена и написана в процессе использования прибора СЗМ NanoEducator в течение полутора лет. За это время было сделано 17 научно-исследовательских работ учениками ГБОУ Лицея №2 г. Иркутска. Зеленцов Н.А. благодарит за частичную поддержку работы грантом для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников Иркутского государственного университета.

## Изменение структуры и твердости холоднокатаного сплава Al-5Mg-0,2Sc-0,08Zr при электроимпульсной обработке

*Ильясов Рафис Раисович*

*Автократова Елена Викторовна, Валеев Иришат Шамилович, Ситдииков Олег Шамилович, Маркушев Михаил Вячеславович*

*Башкирский государственный университет,*

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН*

*Ситдииков Олег Шамилович*

*[ilyasov@imsp.ru](mailto:ilyasov@imsp.ru)*

Изучены особенности изменения микроструктуры и микротвердости сплава 1570С системы Al-Mg-Sc-Zr под действием мощных импульсов тока (электроимпульсной обработки (ЭИО)).

Литой гомогенизированный сплав 1570С был прокатан при комнатной температуре до суммарной степени деформации 80%. Из полученных листов были вырезаны образцы в направлении прокатки с размерами рабочей области 6×2×3 мм, схожие по форме с плоскими образцами для растяжения. Полученные образцы подвергались электроимпульсной обработке в интервале энергий 1,66 – 1,94·10<sup>4</sup>·А<sup>2</sup>·с/мм<sup>4</sup>. Длительность импульса составляла ~ 100 мкс.

Обнаружено, что в результате ЭИО происходит снижение микротвердости сплава в рабочей области со ~142 НВ в исходном холоднокатаном состоянии до ~118 НВ при энергии обработки 1,66·10<sup>4</sup>·А<sup>2</sup>·с/мм<sup>4</sup> и до ~87 НВ – при значениях энергии, превышающих 1,79·10<sup>4</sup>·А<sup>2</sup>·с/мм<sup>4</sup>.

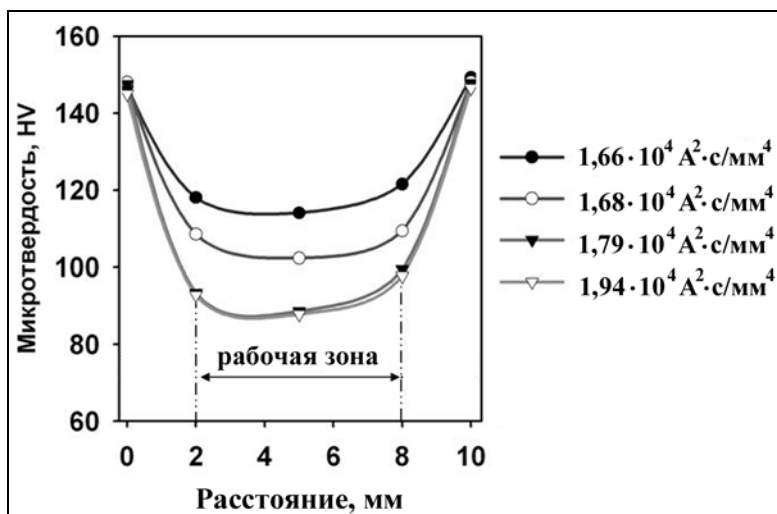


рис. 1. Распределение микротвердости вдоль оси образца после ЭИО с различной энергией (А<sup>2</sup>·с/мм<sup>4</sup>).

Показано, что изменения микротвердости сплава были обусловлены процессами трансформации его деформационной структуры. А именно, при ЭИО в матрице материала протекали процессы возврата и рекристаллизации с образованием частично рекристаллизованной мелкозернистой структуры (рис. 2). При этом обработка с энергией в интервале 1,66 - 1,68·10<sup>4</sup>·А<sup>2</sup>·с/мм<sup>4</sup> приводила к формированию рекристаллизованных зерен размером ~ 3 – 4 мкм лишь вблизи исходных высокоугловых границ и внутри полос сдвига, внесенных в материал в процессе холодной прокатки. С увеличением энергии ЭИО с 1,66 до 1,94·10<sup>4</sup>·А<sup>2</sup>·с/мм<sup>4</sup> наблюдалось увеличение объемной доли рекристаллизованных зерен с 17 до 64% с соответствующим «распространением» областей рекристаллизованных зерен того же размера в тело исходных зерен. Сделано заключение о том, что столь высокая термическая стабильность деформационной структуры сплава обусловлена наличием высокой плотности дисперсных частиц Al<sub>3</sub>(Sc,Zr), которые сохраняли когерентность с алюминиевой матрицей во всем исследованном интервале энергий ЭИО и эффективно препятствовали перестройке дислокационной структуры и миграции границ зерен.



Показано, что образование новых мелких зерен при ЭИО холоднокатаного сплава качественно не отличается от процессов формирования статически рекристаллизованных зерен, происходящих при его печном нагреве и отжиге при температуре 520 °С (~0,85 Тпл) длительностью от 10 до 120 минут. При этом размер рекристаллизованных зерен после отжига сплава во всем исследованном временном интервале также составил ~3–4 мкм. Однако их объемная доля была значительно меньше и, даже после 120-минутной выдержки, не превышала 25 %.

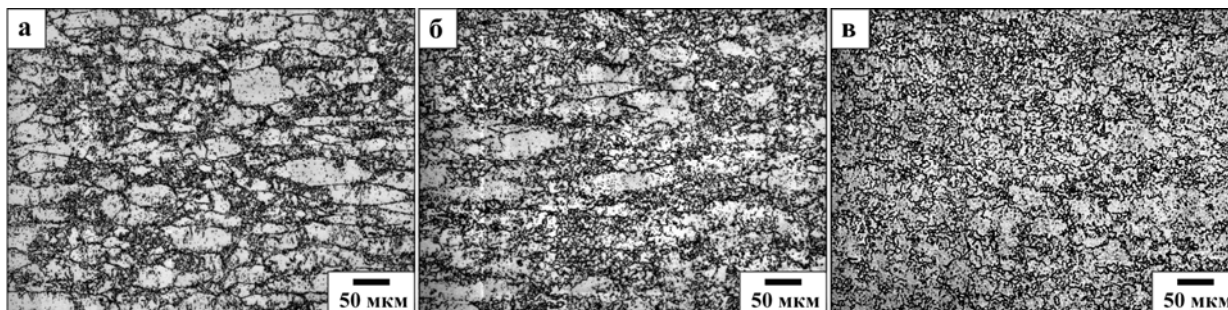


рис. 2. Микроструктура сплава 1570С после ЭИО с энергией 1,66 (а), 1,79 (б) и  $1,94 \cdot 10^4 \cdot A^2 \cdot c / мм^2$  (в) (плоскость прокатки)

Сделан вывод о том, что ЭИО может являться перспективным методом получения холоднокатаных листов из алюминиевых сплавов типа 1570 С мелкозернистой структурой, пригодных для сверхпластической формовки.

## Синтез алмазоподобных пленок в плазме наносекундного импульсного разряда

*Кованцев Александр Сергеевич<sup>1,2</sup>*

*Андрюенко Олег Семенович<sup>2,3</sup>, Сачков Виктор Иванович<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>*Томский политехнический университет*

<sup>2</sup>*Сибирский физико – технический институт им. В. Д. Кузнецова ТГУ*

<sup>3</sup>*Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН*

*Власов Виктор Алексеевич<sup>1</sup>*

*[Alex.Kovancev@gmail.com](mailto:Alex.Kovancev@gmail.com)*

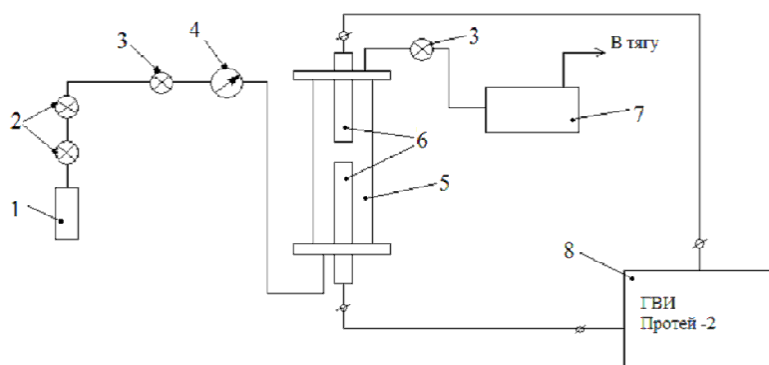
Алмазные пленки (АП) привлекают к себе большое внимание благодаря таким уникальным свойствам как: высокая твердость, низкие коэффициенты термического расширения и трения, высокая теплопроводность (в 5 раз выше, чем у меди и серебра при комнатной температуре), прозрачность в широком спектральном диапазоне электромагнитного излучения, большая ширина запрещенной зоны, высокий порог электрического пробоя, стойкость к большим экспозициям ядерной радиации и потокам высокоэнергетических частиц, химическая инертность.

Нами была проведена работа по синтезу алмазоподобных пленок путем осаждения из газовой фазы в плазме наносекундного импульсного разряда (НИР). В качестве газовой фазы была использована промышленная смесь пропан – бутана (15%) с водородом (85%). В качестве источника питания разряда использовался генератор высоковольтных наносекундных импульсов (ГВИ) «Протей» - 2.

Таблица 1. Технические параметры ГВИ «Протей» -2.

Характеристики	Протей - 2
Амплитуда выходного импульса, кВ	50 Ом - 25
Длительность импульса на полувывсоте, нс	40
Длительность переднего фронта, нс	10 - 20
Энергия в импульсе, Дж	0,3
Частота повторения импульсов, кГц	0,2 - 2
Потребляемая мощность, кВт	2
Питание	220 В, 50 Гц

На *рис. 1* представлена схема установки для нанесения алмазоподобных пленок.

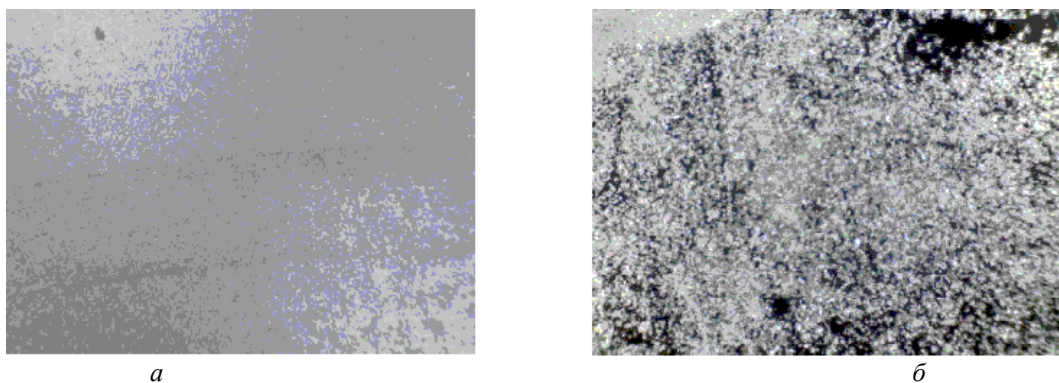


*рис.1. Функциональная схема установки для синтеза АП.*

1-баллон с рабочей смесью газов, 2-редуктор, 3 – натекатель, 4 – мановакуумметр, 5 – кварцевая камера, 6 – электроды, 7 – вакуумный насос, 8 – источник питания ГВИ «Протей»

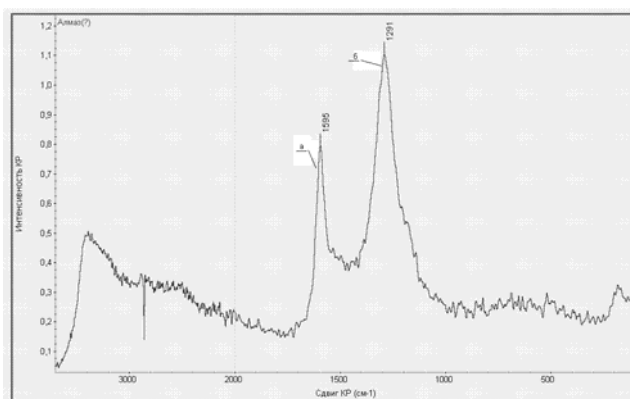
Лабораторная установка представляет собой кварцевую вакуумную камеру внутри которой находятся газоразрядные электроды. Подложка располагается на нижнем электроде. В нижний электрод вмонтирован нагревательный элемент, обеспечивающий возможность нагрева подложки до 1000°C. Верхний электрод охлаждается проточной водой. Система газоснабжения обеспечивает ввод и вывод рабочей газовой смеси.

Осаждение АП проводилось на подложки из кремния или молибдена. Предварительно был произведен засев ростовой поверхности путем натирания порошком алмаза с помощью ластика. В течении шести часов при давлении рабочей смеси (85%N<sub>2</sub> и 15% пропан – бутановой смеси) 200±20 мм. рт. ст. под действием НИР на подложке образовывалась алмазоподобная пленка. На *рис. 2* представлены фотографии образцов до и после эксперимента.



*рис. 2. Подложка кремния: (а) - чистый кремний; (б) – частицы алмаза на подложке*

Анализ полученных образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показал, что на поверхности подложки образуется алмазное покрытие. На *рис. 3* приведены полученные спектры, которые соответствуют известным спектрам алмаза [2]. Сдвиг спектра в область больших значений свидетельствует о наличии нанокристаллического алмаза.



*рис. 3. Спектр КР алмазоподобной пленки на кремниевой подложке.*

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили практическую возможность синтеза алмазной пленки в плазме наносекундного импульсного разряда. Получены образцы пленок на подложках из кремния и молибдена диаметром 40 мм.

Список публикаций:

[1] Ральченко В.Г., Савельев А.В. и др. Двухслойные теплоотводящие диэлектрические подложки алмаз-нитрид алюминия. – Микроэлектроника, 2006, т.35, №4, с.243.

[2] Тихомиров, Т. Кимстач // Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов.// Методология. Аналитика 1/2011 с. 28 – 32.

## Локальное анодное окисление гладкой поверхности Si (111) методом атомно-силовой микроскопии

*Колесникова Ксения Витальевна<sup>1</sup>*

*Кожухов Антон Сергеевич<sup>2</sup>, Латышев Александр Васильевич<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева*

<sup>2</sup>*Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН*

*Латышев Александр Васильевич, член-корр. РАН*

*[kolesnikovaksu@gmail.com](mailto:kolesnikovaksu@gmail.com)*

Развитие современной науки в области нанoeлектроники и наномеханики неразрывно связано с созданием все более миниатюрных устройств на поверхности полупроводников. Одной из методик, позволяющей контролируемо диагностировать такие объекты и при этом вносить в них изменения, стала появившаяся в 90 годах двадцатого века методика зондовой модификации поверхности. В отличие от электронной литографии модификация поверхности зондом атомно-силового микроскопа (АСМ), обладая сравнимым разрешением (до 10 нм) [1], оказывает значительно меньшее воздействие на электронные свойства приповерхностной области. Целью работы являлось изучение метода локального анодного окисления (ЛАО) под зондом АСМ. В качестве исследуемой поверхности была использована гладкая поверхность Si (111).

Существует несколько моделей, описывающих механизм локального анодного окисления. При приложении на зонд отрицательного напряжения между образцом и зондом образуется электрическое поле  $106\div 107$  В/см, что является достаточным для разрыва молекулы  $H_2O$  на ионы. Далее вблизи поверхности образца начинается обмен ионами между поверхностью и водным слоем на поверхности. Отрицательные ионы с поверхности под действием электрического поля дрейфует в приповерхностный слой и там с положительными ионами полупроводника или металла образуют оксид [2].

В работе модификация поверхности посредством ЛАО проводилась растровым методом по шаблону на рис.1а. Во время сканирования поверхности в полуконтактном режиме в каждой точке шаблона на зонд прикладывалось отрицательное напряжение. Все эксперименты проводились на сканирующем зондовом микроскопе NTEGRA Auga (НТ-МДТ, г. Зеленоград). Влажность и температура составляли 30% и 26°C, соответственно. На рисунках 1б,в представлены 5x5 мкм<sup>2</sup> АСМ изображения поверхности кремния после локального анодного окисления.

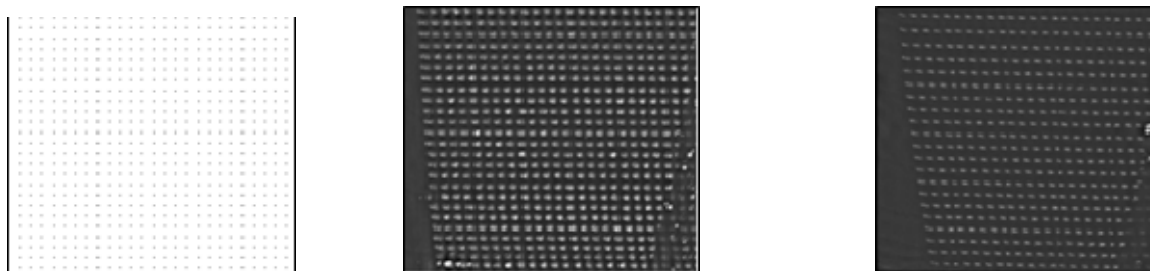


рис. 1 а) шаблон для растровой литографии;

б) АСМ изображение поверхности кремния 5x5 мкм. Результат литографии при напряжении 25 В;

в) АСМ изображение поверхности кремния 5x5 мкм. Результат литографии при напряжении 20 В

Было установлено, что средний диаметр одного островка окисла при подаваемом напряжении 20 В, достигает  $(100\pm 20)$  нм, а при напряжении 25 В –  $(120\pm 20)$  нм. Также была рассчитана относительная площадь, занимаемая островками окисла на поверхности кремния, которая составляет 15% и 30% для подаваемого напряжения 20 В и 25 В, соответственно.

Таким образом, установлено, что при увеличении подаваемого на зонд напряжения увеличивается относительная площадь, которую занимают островки окисла, а также высота точек окисления. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими данными.

Список публикаций:

[1] Matsumoto K. [at all] Application of scanning tunneling microscopy nanofabrication process to single electron transistor // Appl. Phys. Lett., 1996. - №68.

[2] Востоков Н.В. [и др.] Разработка методов атомно-силовой литографии для создания наноразмерных элементов: учеб. пособ. – ИФМ РАН - Нижний Новгород.

## Исследование особенностей распределения дислокаций на поверхности

### монокристаллов висмут-сурьма

*Корчагин Павел Сергеевич*

*Хрипунов Юрий Вадимович*

*Орловский государственный университет*

*Марков Олег Иванович, к.ф.-м.н.*

*[warpol@yandex.ru](mailto:warpol@yandex.ru)*

В настоящее время для производства приборов используются высококачественные функциональные материалы. В виду малых размеров свойства этих материалов, во многом, определяются структурой поверхности [1]. Полуметалл висмут обладает рядом полезных свойств, которым находится применение в современном приборостроении. Его сплавы с сурьмой являются основным элементом многих приборов, широко используемых в промышленности, военной и гражданской технике. Однако, они, особенно в полупроводниковой области, обладают большой чувствительностью к примесям и другим дефектам кристаллической структуры, образованных как в процессе роста, так и при скальвании кристалла [2].

Преобладающим видом микродефектов в монокристаллах типа висмута являются дислокации. Целью данной работы было исследование дефектов, возникающих в процессе роста и скальвания монокристаллов висмут-сурьма с помощью метода металлографии (МГ). Данная работа является продолжением [3-4].

Монокристаллы висмут-сурьма выращивались методом зонной перекристаллизации в частично заполненных трубках диаметром 2-3 см. Исследуемая поверхность представляла собой скол по плоскости (111). С целью выявления дефектов поверхностных областей кристаллы висмута подвергались обработке травителем, в качестве которого использовался раствор азотной и уксусной кислот. Исследование проводилось на металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 1М.

При исследовании поверхности было обнаружено большое количество дислокационных стен, начинающихся от края кристалла, прилегающего к стеклу ампулы (*рис. 1*, слева). Стены имеют радиальное направление и при движении к центру кристалла периодически переходят в локальные обширные области с повышенной плотностью дислокаций. При этом стены могут менять своё направление и разветвляться на несколько составляющих. При пересечении стен друг с другом смены направлений не происходило. Размеры областей с повышенной плотностью дислокаций, начиная от ампульного края, могут составлять до 1 мм, уменьшаясь в радиальном направлении к центру кристалла и на расстоянии 2/3 от края практически исчезают. Следует отметить, что в направлении 30 области наиболее обширны и при движении в направлениях 321 и 345 по краю их площади существенно уменьшаются. Так, в направлении 30 размеры областей составляют от 1.5 мм до 100 мкм, а в 50 от 0.7 мм до 40 мкм. Плотность дислокаций в областях с повышенной плотностью составила  $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , а в областях около центра кристалла -  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Распределение плотности дислокаций имело квазипериодический характер. (*рис. 1*, справа) Для определения числа дислокаций, образовавшихся при скальвании кристалла, было проведено продолжительное травление, после чего было повторно найдено распределение плотности. Оно показало, что плотность дислокаций в областях с повышенной плотностью уменьшилось на  $0.3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , а в областях около центра кристалла – на  $0.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Это говорит о том, что данная доля дислокаций образовалась не в процессе роста, а при сколе кристалла. Распределение плотности при этом осталось квазипериодическим.

Проведенный анализ МГ-кадров поверхности монокристалла висмут-сурьма позволил составить карту дефектных областей, установить параметры и распределение плотности дислокаций. Было установлено, что доля дислокаций, исчезающая при продолжительном травлении, образовалась, вероятнее всего, при сколе кристалла. Квазипериодический характер распределения плотности дислокаций может быть результатом термических напряжений, возникающих в процессе охлаждения слитка монокристалла. Дальнейшее исследование дефектов кристаллов висмут-сурьма позволит установить причины и механизмы их образования,

а так же совершенствовать и создавать новые методы для выращивания кристаллов с низкодефектной структурой.

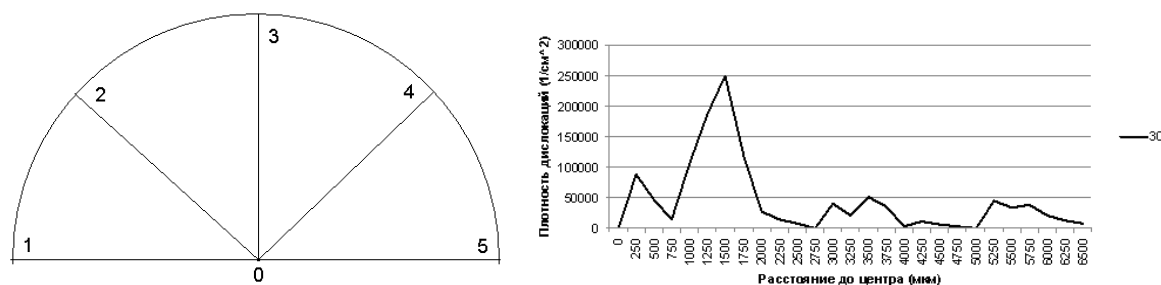


рис.1. Слева - Схема поверхности кристалла. Край 12345 прилегает к стеклу ампулы. Справа - Распределение дислокаций для направлений 30

Список публикаций:

- [1] Пул Ч. – мл., Оуэнс Ф. *Нанотехнологии*. – М.: Техносфера, 2009. – 336с.  
 [2] Косевич А.М. Образование дислокаций при расколе кристалла висмута по плоскости спайности. // *Кристаллография*. 1962. Т.7. Вып. 1. С.97-102.  
 [3] Хрипунов Ю. В., Корчагин П. С. // *Материалы Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. ВНКСФ-17. Тезисы докладов. Екатеринбург-волоград. Изд-во АСФ России. 2011. Т. 1. С. 606-607.*  
 [4] Корчагин П. С., Марков О. И., Хрипунов Ю. В. // *Учёные записки ОГУ. Серия: естественные, технические и медицинские науки. 2011. №5(43). С.173-179.*

## Исследование поверхности гетероэпитаксиальных композиций на основе гетероструктуры золото/кремний с помощью атомно-силового микроскопа

*Кухта Екатерина Викторовна<sup>1</sup>*

*Пьяновская Елена Петровна<sup>1</sup>, Латышев Александр Васильевич<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева*

<sup>2</sup>*Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН*

*Латышев Александр Васильевич, член-корр. РАН*

*[katushka.56@mail.ru](mailto:katushka.56@mail.ru)*

Одним из актуальных направлений в современной физике является создание структур пониженной размерности на поверхности полупроводниковых кристаллов [1]. В качестве полупроводниковой подложки предпочтение уделяется кремнию, так как на его основе возможно реализовывать эффекты размерного квантования, кулоновской блокады и т.д. Особое внимание уделяется сочетанию кремния с различными металлами. На сегодняшний момент изучается система «золото на кремнии», так как данное сочетание является модельным примером адсорбции атомов металлов на полупроводнике, а само золото является удобным материалом для создания контактов, а также используется для контроля времени жизни основных носителей заряда [2]. Таким образом целью работы являлось исследование поверхности гетероэпитаксиальных композиций на основе гетероструктуры золото/кремний с помощью атомно-силового микроскопа.

Образец представлял собой субмонослойное покрытие золота на Si(111). Предварительно подложка кремния проходила процедуру обезжиривания поверхности посредством термического отжига при температуре 1350°C в течении 10 мин. Затем осуществлялась закалка кремниевой подложки при температуре 1250-1350°C в течении 400 сек (ток проводили на нижних слоях). После химической обработки и очистки подложки происходило осаждение золота при температуре 1100°C в течении 30 сек. Было осаждено QAu=0,5 МС и произведена закалка при температуре 400°C/с.

Изучение морфологии поверхности полученной структуры проводилось в различные периоды времени: непосредственно после нанесения золота на поверхность кремния, через полтора месяца после адсорбции, а также после травления поверхности структуры аргоном в течение 5 минут. Исследование рельефа системы «золото-кремний» осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в полуконтактном режиме. На следующих рисунках представлены 1x1 мкм<sup>2</sup> АСМ изображения в центральных точках поверхности образцов для всех случаев (рис. 1).

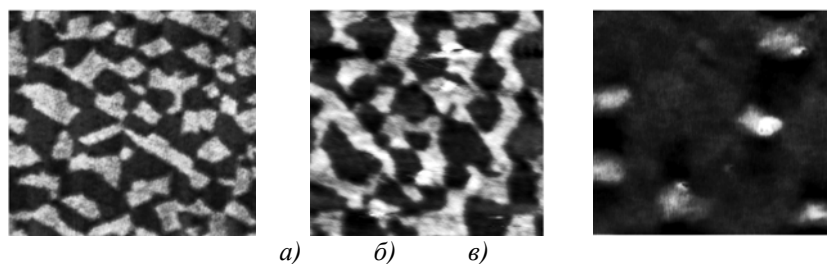


рис. 1  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$  АСМ- изображение поверхности в центре образца , а) полученное сразу после адсорбции; б) полученное через 1,5 месяца после напыления золота на кремниевую подложку; в) полученное после травления аргоном в течение 5 минут

Видно, что на поверхности исследуемых образцов в первых двух случаях (рис. 1 а, б) наблюдаются «островки» различных форм. Однако, на поверхности образца, сканирование которого производилось после 5 минут травления аргоном (рис. 1 в), наблюдаются нанообъекты в виде «зерен» с малой плотностью заполнения. Все статистические параметры, полученные для исследуемых образцов, представлены в таблице:

Образец Au/Si(111)	Средняя шероховатость, $\times 10^{-2}$ нм	Средняя высота нанообъектов, нм	Плотность заполнения, %	Среднее расстояние между центрами островков, нм
Сразу после адсорбции	$30.0 \pm 0.5$	$0.9 \pm 0.1$	$48 \pm 3$	$142 \pm 10$
Через 1,5 месяца	$26.0 \pm 0.5$	$0.7 \pm 0.1$	$45 \pm 5$	$230 \pm 10$
После травления Ag в течение 1 мин	$45.0 \pm 0.5$	$2.7 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$	$480 \pm 10$

Величина среднего расстояния между центрами островков важна для установления длины миграции адатомов золота и кремния во внешнем электрическом поле по поверхности структуры. Таким образом, длина миграции адатомов золота и кремния значительно возрастает на изображении, полученном после 5 минут травления аргоном.

Помимо центральных точек поверхности, был изучен рельеф и на краях Au/Si структуры непосредственно после адсорбции. Топография поверхности в различных точках согласуется с топографией в центре образца. Было выяснено, что концентрация островков на поверхности уменьшается с удалением от центра. Возможно, это связано с тем, что распределение температуры по образцу во время адсорбции было не одинаково. Также было установлено, что в центре образца расстояние между центрами островков значительно меньше, чем по краям. Наблюдаемые при адсорбции золота изменения морфологии поверхности могут быть обусловлены процессами диффузии и миграции адатомов золота и кремния во внешнем электрическом поле, сопровождающимися изменением концентрации адатомов кремния, обусловленного диффузией золота в объем полупроводника.

Таким образом, установлено, что структура островков на поверхности Si(111) меняет свою форму и размеры с течением времени. Данная ситуация, возможно, связана со сложными процессами, происходящими на поверхности образца, такими как, взаимная диффузия золота и кремния, химическое взаимодействие между этими элементами. Также происходит увеличение среднего расстояния между центрами островков со временем и после травления аргоном, что говорит об увеличении длины миграции адатомов золота и кремния во внешнем электрическом поле по поверхности структуры.

Также было определено, что неравномерно распределение температуры по образцу во время адсорбции влияет на концентрацию островков на поверхности Au/Si структуры.

Список публикаций:

[1] *Нанотехнологии в полупроводниковой электронике* / Под ред. А.Л. Асеева. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2004.

[2] Косолюбов, С.С. *Структура и морфология поверхности кремния(III) при адсорбции кислорода и золота: автореферат на дис. канд. физ.-мат. наук* / Косолюбов Сергей Сергеевич. – Новосибирск, ИФП СО РАН, 2002.

## **СВЧ резонатор на основе слоистой феррит-пьезоэлектрической структуры**

*Лаврентьева Дарья Валерьевна*

*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого*

*Бичурин Мирза Имамович, д.ф.-м.н.*

*[dasha-lav@mail.ru](mailto:dasha-lav@mail.ru)*

Целью данной научной работы является исследование характеристик СВЧ резонатора на основе слоистой феррит-пьезоэлектрической структуры для управления его параметрами электрическим полем.

В настоящее время является перспективным создание СВЧ устройств на основе магнитоэлектрического (МЭ) взаимодействия. Сочетание свойств ферритов и сегнетоэлектриков, а также свойств, обусловленных МЭ взаимодействием, открывают широкие функциональные возможности для устройств на основе композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов.

Для построения электрически управляемых модуляторов, переключателей, фильтров, датчиков мощности, фазовращателей и невзаимных устройств (вентилей, циркуляторов) может быть использован МЭ СВЧ эффект, заключающийся в сдвиге линий магнитного резонанса под действием электрического поля. Прототипами этих устройств могут служить соответствующие резонансные ферритовые приборы при условии замены ферритового резонатора и магнитной управляющей системы на диск из композиционного многослойного феррит-сегнетоэлектрического материала и систему электродов, подключенных к источнику управляющего электрического напряжения.

Действие СВЧ резонатора на основе слоистой феррит-пьезоэлектрической структуры основывается на сдвиге линии магнитного резонанса при приложении внешнего электрического поля к феррит-пьезоэлектрической структуре. При приложении электрического поля в пьезоэлектрической фазе возникают механические напряжения, которые передаются в магнитную компоненту и за счет магнитострикции происходит изменение магнитных свойств, в результате чего наблюдается сдвиг резонансной линии.

В данной научной работе проведен расчет оптимальных характеристик СВЧ резонатора на основе слоистой феррит-пьезоэлектрической структуры (размеры, материалы, концентрация магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз), при которых имеет место максимальный МЭ эффект.

Использование в устройствах СВЧ резонатора, управляемого электрическим полем, может позволить улучшить технико-экономические характеристики приборов:

- повысить быстродействие благодаря меньшей инерционности управляющей системы и меньшего времени релаксации в материале по сравнению с магнитной системой;
- снизить мощность, потребляемую в цепи управления, поскольку при управлении электрическим полем энергия потребляется только в момент переключения;
- избавиться от наводок, неизбежно возникающих при управлении магнитным полем;
- осуществить развязку цепей управления одновременно электрическим и магнитным полями;
- расширить функциональные возможности СВЧ - приборов.

## **Катушка индуктивности с электрическим управлением**

*Лаврентьева Ксения Валерьевна*

*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого*

*Петров Владимир Михайлович, д.т.н.*

*[ksu5555@mail.ru](mailto:ksu5555@mail.ru)*

Целью научного исследования является разработка методики перестройки индуктивности при помощи электрического поля.

Свойство магнитоэлектрических (МЭ) композиционных материалов и структур изменять магнитные свойства, в частности, магнитную проницаемость под воздействием внешнего электрического поля делает эти материалы перспективными при создании управляемых катушек индуктивности. Предлагаемый в данной работе способ электрического управления индуктивностью реализуется посредством использования в качестве сердечника катушки индуктивности слоистой магнитострикционно-пьезоэлектрической структуры, объединяющей в себе сразу два вида упорядочения: магнитное и сегнетоэлектрическое. При этом в структуре

наблюдается обратный МЭ эффект, заключающийся в изменении намагниченности во внешнем электрическом поле, что оказывает влияние на величину индуктивности.

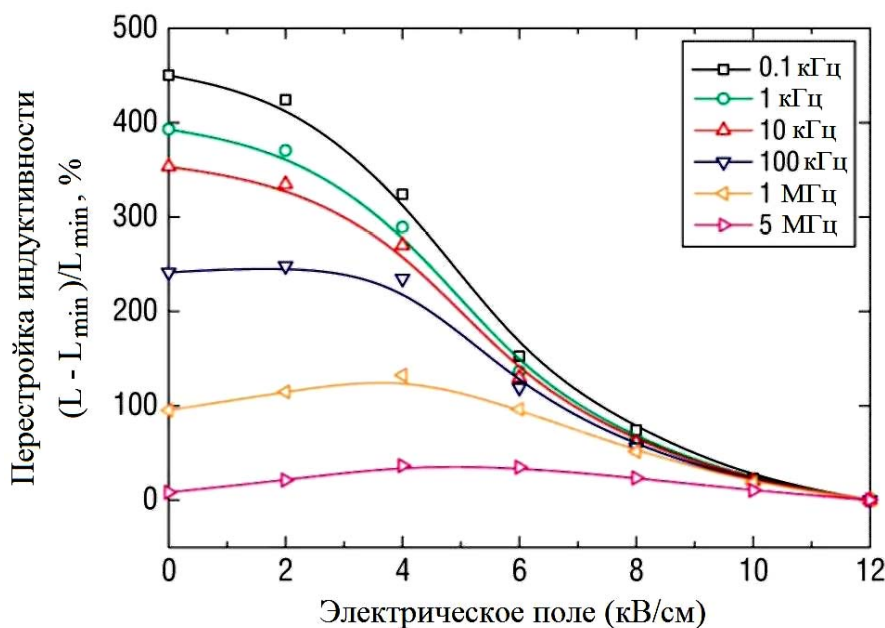


рис. 1. Диапазон перестройки индуктивности в зависимости от величины электрического поля при различных частотах

В качестве примера рассмотрена трехслойная структура состава метглас – цирконат-титанат свинца – метглас. В структуре наблюдается сильная зависимость индуктивности от внешнего электрического поля. Значение перестройки индуктивности,  $\Delta L/L_{min}$  при различных значениях рабочих частот показано на рис. 1. Величина индуктивности в большей степени изменяется на низких частотах, когда влияние вихревых токов не значительно. Максимальные значения перестройки индуктивности составляют 450%, 250% и 50% при рабочих частотах 100 Гц, 100 кГц и 5 МГц, соответственно.

Описанный метод электрического управления направлен на разработку пассивного перестраиваемого индуктивного элемента, имеющего расширенный диапазон перестройки индуктивности, высокое значение добротности и миниатюрные размеры.

## Синтез катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)

*Ларина Мария Юрьевна*

*Буянова Е.С.<sup>1</sup>, Калинина Е.Г.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

<sup>2</sup>Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

*Буянова Е.С., к.х.н., Калинина Е.Г., к.х.н.*

*larina\_mariya@bk.ru*

В настоящее время, все страны, проводящие энергосберегающую политику в энергетике, имеют собственные государственные программы или межгосударственные программы, по разработке ТОТЭ. Их ближайшая цель—развитие экологически чистой энергосберегающей распределенной энергетики на современных энергоносителях в качестве топлива: природном газе, нефти и продуктах их переработки, а в дальнейшем — используя водородную энергетику. Основными компонентами ТОТЭ являются катод, анод и электролит. К каждому из составляющих компонентов предъявляются определённые требования, в частности, катод должен быть совместим с материалом электролита, и обладать достаточной пористостью для протекания электрохимических реакций. Материалы для получения катодов должны быть однородны по своему фазовому составу. В последнее время наиболее часто используемыми материалами для получения катодов ТОТЭ являются  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM;  $x=0,2; 0,3$ ) и  $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_{3-\delta}$  (LCM). Целью настоящей работы было получение однофазной шихты классическим твердофазным синтезом, а также формирование катодов LSM и LCM методами изостатического и магнитно-импульсного прессования.



Рентгенофазовый анализ показал, что шихта для получения катодов является однофазной. Шихта LSM ( $Sr=0,2;0,3$ ) имеет кубическую симметрию, а LCM ( $Ca=0,5$ ) - орторомбическую симметрию. Катоды, полученные на основе выше представленной шихты, являются однофазными. На рис.1 представлены электронные микрофотографии поверхности (А) и скола (Б) пористого спеченного при температуре 1200°C катода LSM ( $Sr=0,3$ ) с порообразователем сажей и полимерным модификатором БМК-5.

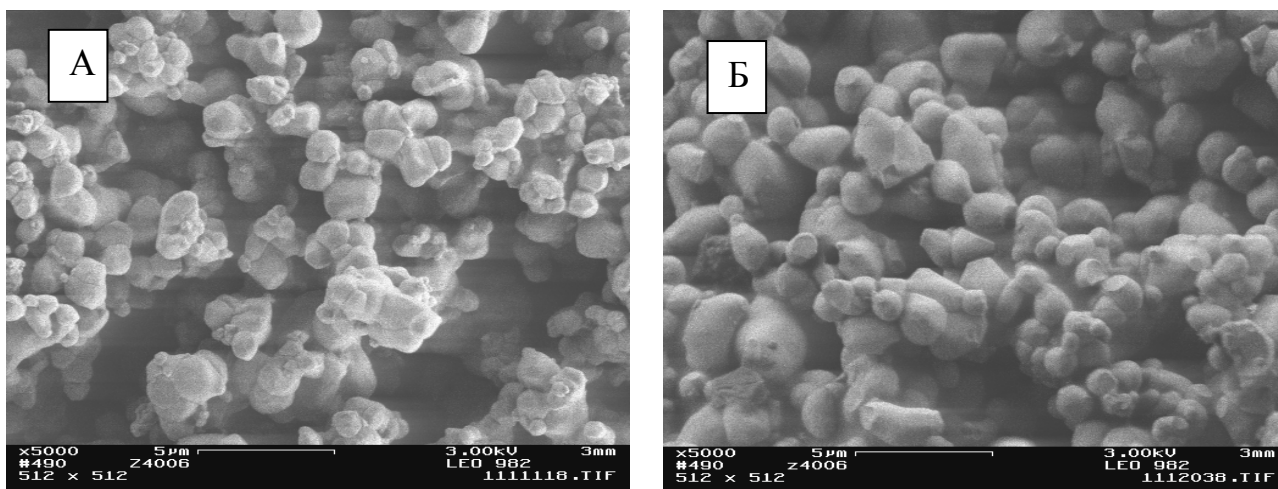


рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности (А) и скола (Б) катода  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$  с 30 % сажи и 3% БМК-5.

Как видно из рисунка катоды являются не однородными с наличием пор порядка 1-10 мкм.

## Композиционные материалы для смачиваемого катода алюминиевого электролизера

*Лобасов Алексей Сергеевич*

*Сибирский федеральный университет*

*Нагибин Г.Е., к.ф.-м.н.*

*[Deadlyrs@mail.ru](mailto:Deadlyrs@mail.ru)*

Работа направлена на создание физико-химических основ проектирования состава и свойств композиционного материала для смачиваемого катода алюминиевого электролизера, а также технологии такого материала, имеющего соответствующие применению электропроводность, смачиваемость алюминием, прочность, термическую стойкость, который технологичен в изготовлении, состоит из доступных компонентов и экономически целесообразен при использовании в промышленной технологии.

В процессе работы были апробированы технологические режимы изготовления композитов на вяжущем – алюмооксидном промышленном цементе Алкорит-98. Проведена отработка технологии методом вибро-литья электропроводящих составов с пониженным содержанием диборида титана.

Предварительно были отработаны технологические параметры получения прочного, электропроводящего, смачиваемого алюминием материала. Определены параметры обжига (температура и время выдержки). Состав материалов выбирали, исходя из необходимости обеспечения нужного уровня главных функциональных свойств (прочность, электропроводность и смачиваемость), а также с учетом экономических аспектов – возможно более низкого содержания дорогостоящего диборида титана.

Добавление в шихту до 20% железа приводит к повышению плотности образцов, что, соответственно, ведет к увеличению прочности. Прочность полученных образцов, с увеличением количества вводимого в шихту железа, увеличивается в три раза и составляет порядка 200 МПа, при этом удельное сопротивление образцов падает с 5,6 до 0,7 Ом·м-10-3.

# Исследование электрического сопротивления сеток из однослойных углеродных нанотрубок

Ломакин Максим Владимирович

Рыбаков Михаил Сергеевич

Кемеровский государственный университет

Шандаков Сергей Дмитриевич, к.ф.-м.н.

[maximius13@yandex.ru](mailto:maximius13@yandex.ru)

В данной работе проведено исследование электрического сопротивления сеток из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Данные объекты представляют большой интерес и могут применяться на практике в качестве материала для сверхтонких устройств микроэлектроники. В рамках работы исследовалось влияние обработки серной кислотой на электропроводность образцов. Образцы были получены CVD методом в горизонтальном реакторе. Были изучены две группы образцов. Первая группа была синтезирована с использованием ферроценового катализатора. При синтезе образцов второй группы помимо ферроцена добавлялась сера.

Согласно предварительным исследованиям спектров комбинационного рассеяния, получаемые образцы отличаются высокой чистотой. Содержание аморфного углерода не превышает 5%.

Исследования по измерению поверхностного сопротивления сеток на основе ОУНТ проводились при помощи 4-х зондового измерителя сопротивления «ВИК-УЭС-24»

Первая группа образцов синтезировалась при следующих параметрах: температура в реакторе 825 °С, в качестве катализатора и источника углерода использовался раствор ферроцена и этилового спирта, в концентрации 1 г ферроцена на 1600 мл этилового спирта. Осаждение нанотрубок производилось на нитроцеллюлозный фильтр в течении времени от 30 секунд до 7 минут. Целью данных экспериментов было создание образцов с различными оптическими плотностями для исследования зависимости поверхностного сопротивления пленок на основе ОУНТ от их толщины и, соответственно, от их оптического поглощения.

Вторая группа образцов синтезировалась при температуре синтеза 825<sup>0</sup>С, концентрациях серы и ферроцена в этиловом спирте соответственно 1/64000 и 1/1600 г/мл. Время осаждения варьировалось от 7 минут до 30 секунд. Определение оптической плотности образцов производилось на длине волны 550 нм.

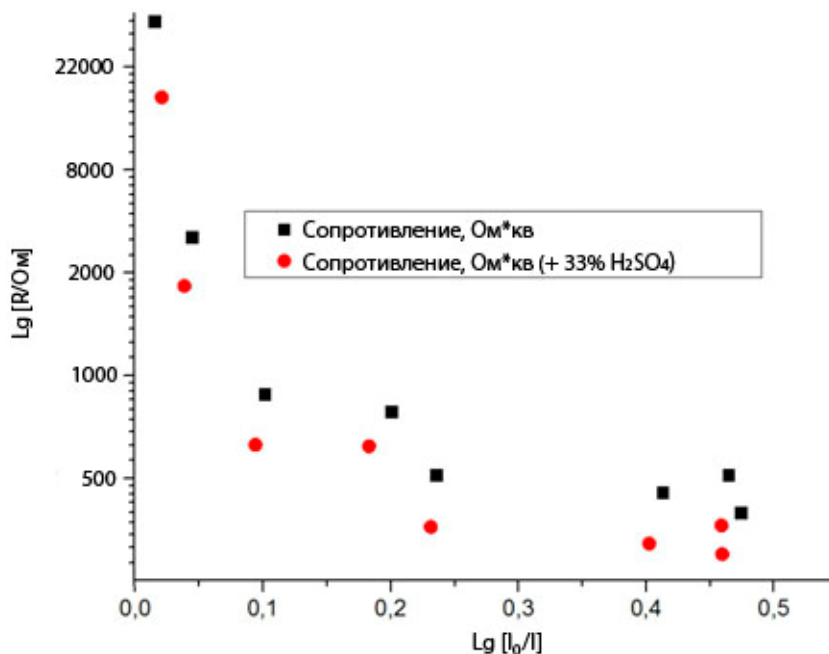


рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления образцов от их оптической плотности.

После синтеза и измерения поверхностного сопротивления образцов и определения их оптической плотности, исследуемые образцы подвергались воздействию 33% раствором серной кислоты в течение 3 минут каждый. Затем опять проводились измерения оптической плотности и электрического сопротивления.

Результаты экспериментов для образцов первой группы представлены на диаграмме (рис.1). Представлена зависимость поверхностного сопротивления образца от его оптической плотности, причем

квадратные точки представляют значения для оригинальных образцов, а круглые точки – для образцов, прошедших 3 минутную обработку в 33% растворе кислоты.

В ходе исследования было установлено, что обработка образцов первой группы серной кислотой снижает сопротивление в среднем приблизительно на 40 %, а оптическую плотность на 8 %. Это объясняется тем, что серная кислота способствует функционализации нанотрубок, следствием чего является снижение сопротивления.

Как показали исследования, добавление серы в раствор спирта с ферроценом (1 г серы на 40 г ферроцена) приводит к снижению сопротивления примерно в 2 раза.

Для образцов второй группы так же характерно снижение сопротивления после обработки в растворе серной кислоты. Оптическая плотность в среднем уменьшилась на 7 %, а сопротивление на 66%.

## Исследование электрической проводимости керамики YSZ и композита на её основе 9%Al+46%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+45%YSZ

Лютягина Надежда Андреевна

Буянова Е.С.<sup>1</sup>, Калинина Е.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН

Буянова Е.С., к.х.н., Калинина Е.Г., к.х.н.

[bettyblue@inbox.ru](mailto:bettyblue@inbox.ru)

В последние 10-15 лет во всем мире ведутся интенсивные исследования по созданию энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ имеют достаточно широкий диапазон перспективных применений: от портативных источников тока до автономных стационарных электростанций. Их привлекательность обусловлена, прежде всего, высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. В настоящее время наиболее часто используемым материалом электролита является проводящий по ионам кислорода ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ). Целью работы было изучение электрической проводимости YSZ и композита 9%Al+45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+46%YSZ. Исследования проводили на плотно спрессованных таблетках, полученных методом магнитно-импульсного прессования. Характеристики полученных таблеток приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика керамики

Состав	Температура спекания, °С	Время выдержки, часов	Диаметр/толщина, см	Давление прессования, тонн
YSZ	1200	6	0.8/0.2	4
9%Al+46%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +45%YSZ	1100	6	0.8/0.2	4
9%Al+46%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +45%YSZ	1000	6	0.8/0.2	4

Электропроводность керамики YSZ и смешанной керамики 9%Al+46%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+45%YSZ исследовали методом импедансной спектроскопии на импедансметре Z-3000X. На рис. 1 представлена зависимость электропроводности от обратной температуры для исследованных образцов.

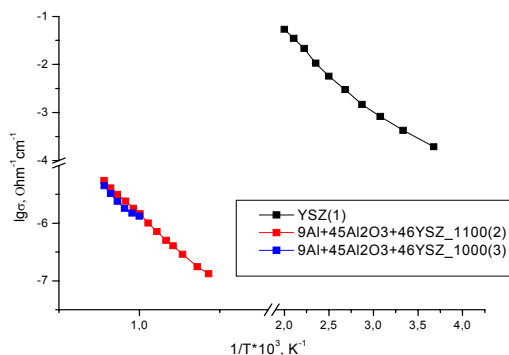


рис. 1. Температурная зависимость электропроводности YSZ и композита 9%Al+46%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+45%YSZ

Как видно из рисунка, что при добавлении оксида алюминия понижается общая электропроводность образца. Энергия активации проводимости для композита составила величину порядка 1.02 эВ, что согласуется с данными работы [1] и отвечает величине для диоксида циркония. Таким образом, наши данные свидетельствуют, что вклад проводимости фазы YSZ значительно выше, за счет ионной составляющей. Дальнейшие исследования электрической проводимости будут направлены на изучения композитов на основе YSZ с добавлением оксида алюминия от 30-70 %.

Список публикаций:

[1] F. Yang, X. Zhao, P. Xiao, *Solid State Ionics*, 181, 783 (2010).

## Методика заточки зондов. Pt или W - что лучше?

**Мартовицкий Евгений Владимирович**

*Зеленцов Никита Александрович*

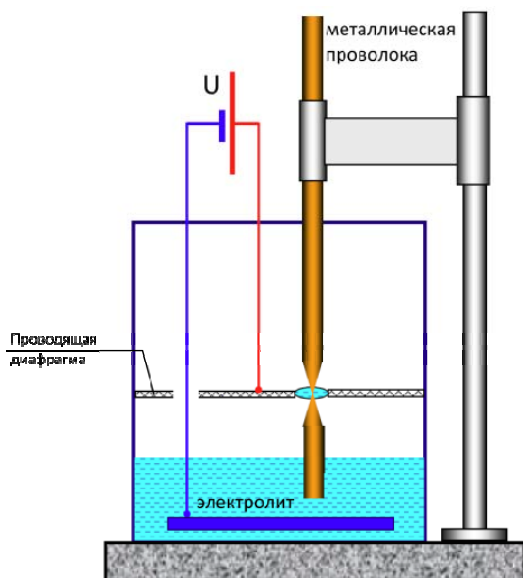
*Иркутский государственный университет*

*Просекин Михаил Юрьевич, к.ф.-м.н.*

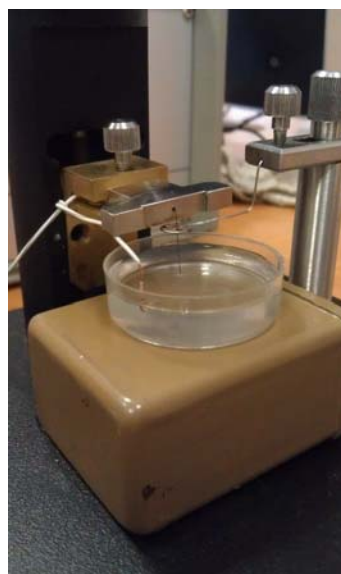
[3plix@mail.ru](mailto:3plix@mail.ru)

Зонды из твердых металлов очень широко используются в сканирующей зондовой микроскопии. В основном они использовались в сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), разработанной в 1982 году, а так же в атомно-силовой микроскопии (АСМ), разработанной в 1986 году. Зонд — это металлическая игла с очень острым окончанием: которая обычно изготавливается из вольфрама (*W*), платины (*Pt*), платино-иридиевого сплава (*Pt-Ir*), золота (*Au*), тантала (*Ta*), железа (*Fe*) и, собственно, из иридия *Ir*. Выбор материала обусловлен рядом таких качеств как прочность, твердость, активность металла и других характеристик. Основные методы изготовления зондов по характеру делятся на механические и физико-химические. Первые предусматривают простые механические воздействия, такие как сдвиг или срез проволоки, при котором непосредственно обеспечивается острый кончик. Вторые делятся на методы электрохимического травления и ионной заточки. Электрохимическое травление является методом, который используется для придания зонду формы конуса с острой вершиной. Ионная заточка заключается в создании в вакууме потока ионов аргона, который направлен по касательной к зонду.

Изготовление зондов для сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Nanoeducator проводится на специальной установке, которая позволяет затачивать зонды с помощью электрохимического травления. Данная установка была доработана с целью фиксации момента, когда происходит отрыв нижней части от получаемого острия зонда, ведь именно в этот момент формируется самое тонкое острие. В базовой установке не предусмотрено фиксации момента отрыва нижней части от верхней. Общая схема показана на *рис.1*, а модифицированная установка на *рис.2*:



*рис.1. Общая схема изготовления зондов с помощью электрохимического травления.*



*рис.2. Изображение модифицированной установки для электрохимического травления зондов.*

С помощью доработанной установки можно получать зонды с радиусом закругления острия  $\geq 20$  нм, в то время как при обычной методикой около 100 нм (наилучший результат, полученный нами 75 нм). Достигается это следующим образом: на рис.1 хорошо показано, что электрическая цепь замкнута между проводящей диафрагмой и проводящей жидкостью (электролит). При этом происходит электрохимическое травление и формирование острия зонда в месте капли, которая находится на диафрагме. Когда в месте травления толщина зонда становится очень малой, то под действием силы тяжести происходит отрыв нижней части проволоки от верхней. В этот момент электрическая цепь разрывается и, одновременно с этим, формируется наиболее острое окончание.

Также перед нами встал вопрос, из какого материала зонды будут лучше подходить как для АСМ, так и для литографии. Для этого были взяты два материала: *W* и *Pt*. Если сравнить их физические характеристики: , , твердость по Бриннелю для *W* равна 2570 МПа, для *Pt* – 392 МПа, по Виккерсу для *W* – 3430 МПа, для *Pt* – 549 МПа, по Моосу для *W* – 7,5, для *Pt* – 4-4,5, модуль Юнга для *W* – 411 ГПа, для *Pt* – 168 ГПа. Видно, что *W* наиболее выгоден. С другой стороны известно, что вольфрамовая проволока окисляется при хранении её в обычных условиях, а платиновая – нет. Значит для хранения зондов из *W* следует прибегать к специальным условиям. Для этого был проведен ряд экспериментов с целью определения более подходящего материала. Эксперименты проводились на приборе СЗМ NanoEducator. Методика проведения эксперимента следующая:

- С помощью предложенной методики проводится изготовление зондов из *W* и *Pt*.
- С помощью калибровочного образца TGT1 оценивается радиус закругления острия для зондов из *W* и *Pt*.
- Проводится литография с нанесением на поверхность DVD-R диска рисунка с заданными параметрами для зондов из *W* и *Pt*.
- С помощью калибровочного образца TGT1 еще раз оценивается радиус закругления острия для зондов из *W* и *Pt*.
- Сравняются полученные результаты и делаются выводы о том, насколько сильно затупились зонды, а также насколько качественно делается литография и какие рисунки получаются.

Новый метод травления совместно с подбором зонда позволяет получать более качественные и информативные изображения поверхностей самых различных материалов и наноструктур, а также позволяет повысить разрешение получаемого скана. Зеленцов Н.А. благодарит за частичную поддержку работы грантом для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников Иркутского государственного университета.

## **Магнитные свойства пленок MnGe разного состава, полученных твердо-фазным синтезом**

**Мацынин Алексей Александрович**

*Мягков Виктор Григорьевич, Быкова Людмила Евгеньевна, Бондаренко Галина Николаевна*

*Институт физики имени академика Л.В.Киренского*

*Жигалов Виктор Степанович*

*[matsyninaa@gmail.com](mailto:matsyninaa@gmail.com)*

В настоящее время широко обсуждаются перспективные нано материалы спинтроники на основе 3d-металл – полупроводник. В частности большое внимание уделено  $Mn_xGe_{1-x}$  в тонкопленочном состоянии. Однако природа ферромагнетизма в  $Mn_xGe_{1-x}$  сплавах остаётся не ясной. Важную информацию может дать исследование твёрдофазных реакций в Mn/Ge наноплёнках [1-3].

Твердофазные реакции (ТР) слабо изучены по сравнению с жидкофазными и газофазными реакциями. ТР протекают в твердом состоянии регентов, в месте их соприкосновения (интерфейс) посредством диффузии. Характеризуются температурой инициализации реакции, стабильностью фазы, температурой распада. Изучение ТР играет огромную роль в современном мире с связи с развитием электроники, так как многие компоненты представляют собой мультислойные структуры, где реакции между слоями не должны происходить или наоборот должны быть необходимы. Необходимо знать при каких температурах начинается ТР, а так же все критические температуры с целью защиты элементов электроники от повреждения [4,5].

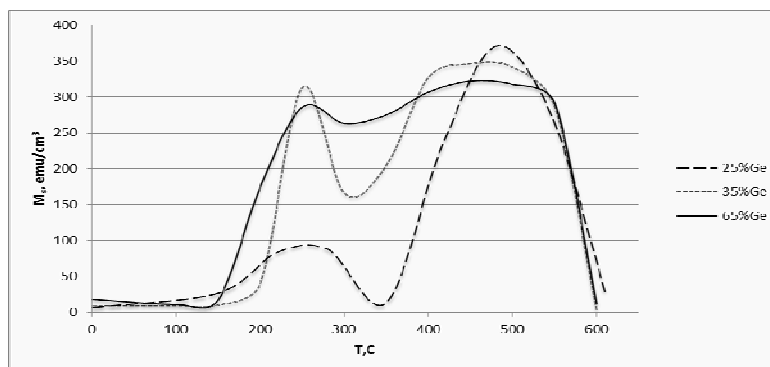


рис.1. Зависимость намагниченности насыщения тонких пленок MnGe от температуры отжига для разного содержания Ge

В данной работе двухслойные Ge/Mn образцы были получены методом вакуумного термического испарения на подложки из аморфного кварцевого стекла при температуре 480 – 500 К. Весовое соотношение слоев выбрано 25-65% Ge. Общая толщина двухслойных образцов, измеренная с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, составляла 200 nm. Двухслойные пленки подвергались последовательному термическому отжигу длительностью в 40 min с интервалом примерно в 50°C в вакууме  $10^{-6}$  Торр. Для подтверждения критических температур при твердофазной реакции и скорости протекания было проведено измерения электрические измерения.

На рис. 1 представлена зависимость намагниченности насыщения Mn/Ge плёночных образцов от температуры отжига. Из зависимостей видно, что магнитный порядок в образцах начинается при температуре ~ 100 °С, что связано со стартом первой ферромагнитной фазы. Уменьшение намагниченности насыщения после ~ 250 °С указывает на начало образования неферромагнитной фазы в образце. После отжигов при температурах выше ~ 400 °С происходит увеличение намагниченности насыщения, что связано с образованием второй ферромагнитной фазы. Спад намагниченности при высоких температурах, возможно, связан с частичным испарением марганца из пленки. Особенности поведения намагниченности в зависимости от температуры отжига (рис.1) и рентгеноструктурные исследования показали последовательное образование  $Mn_5Ge_3$ ,  $Mn_{3,4}Ge$ ,  $Mn_3Ge_2$  фаз при температурах отжига ~ 100 °С, ~ 250 °С и ~ 400 °С, соответственно.

Список публикаций:

- [1] T. Dietl, *Nature Materials* 9, 965 (2010)
- [2] F. Xiu, and et al., *Nanotechnology* 21, 255602 (2010).
- [3] A. Jain, and et al., *J. Appl. Phys.* 109, 013911 (2011);
- [4] Тонкие плёнки. Взаимная диффузия и реакции, под ред. Дж.Поута, К.Ту, Дж.Мейера, М.: Мир,1982.
- [5] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, *Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах*, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 156с.

## Влияние режимов термостабилизации ПАН волокна на структуру и свойства углеродного волокна

**Меркеев Виталий Павлович**

*Челябинский государственный университет*

Саунина Светлана Ивановна к.ф.-м.н.

[vitm22@yandex.ru](mailto:vitm22@yandex.ru)

Углеродное волокно заняло особое положение в разработке новых композиционных материалов. Резкое увеличение роли композиционных материалов произошло с появлением армирующего наполнителя, углеродных и графитовых волокон. Сфера применения таких композитов охватывает как гражданские, научные и военные интересы. Углеродные волокна имеют высокие показатели свойств. Например некоторые высокомодульные волокна обладают удельной прочностью в 4 раза выше, чем у стали и при этом плотность волокон в 4 раза меньше. Изготовление углеродного волокна происходит в несколько стадий. Формирование волокна из полиакрилонитрила (ПАН), регенерация растворителя и три стадии термической обработки.

Важным фактором влияющим на структуру и свойства углеродного волокна является первая стадия термообработки - окислительная дегидратации и предварительная циклизации, до 400°C [1]. В литературе достаточно подробно рассмотрено влияние режимов термостабилизации и высокотемпературной обработки на тепловые эффекты, удаление летучих, усадочные явления и физико-механические свойства образующегося

волокнистого материала [2]. Однако закономерности структурных преобразований полиакрилонитрила в термодинамически неравновесную структуру термостабилизированного волокна в условиях высокоскоростного нагрева недостаточно изучены. В работе рассмотрены закономерности преобразования материала ПАН-волокна, полученного по диметилсульфоксидной технологии.

Термостабилизация ПАН-волокна осуществляли в атмосфере воздуха в специальной печи. Средние размеры ОКР и межплоскостное расстояние волокна определяли методом рентгеноструктурного анализа по стандартным методикам. Образцы обрабатывали в широком температурном диапазоне от 200 до 280°C. Процесс вытяжки и усадки волокна фиксировался (рис.1). На рисунке видно, что структурные преобразование быстрее проходят при высокой температуре, однако степень усадки больше у волокон обработанных более низкими температурами. Средние размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные по интегральной ширине (рис.2), с повышением температуры увеличиваются, 2.407 и 2.457 нм для ПАН-нити термостабилизированной при 250 и 280°C соответственно. Наблюдаемые изменения на дифрактограмме, а также данные, приведенные в [2] указывают на то, что в начале окислительной термообработки происходит заметное увеличение средних размеров областей когерентного рассеяния полиакрилонитрила. Межплоскостное расстояние, рассчитанное по положению центра тяжести дифракционной картины, увеличивается с повышением температуры обработки, 6.11 и 6.19 нм для 250 и 280°C.

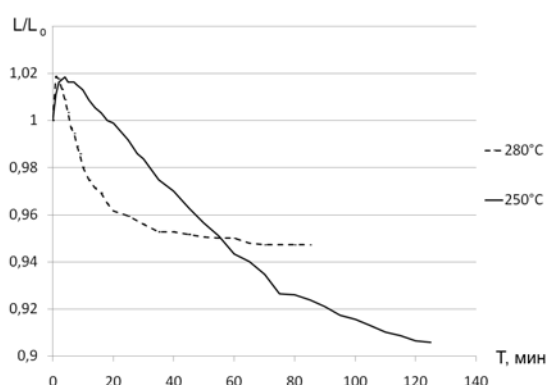


рис.1. Изменение линейных размеров ПАН-волокна.

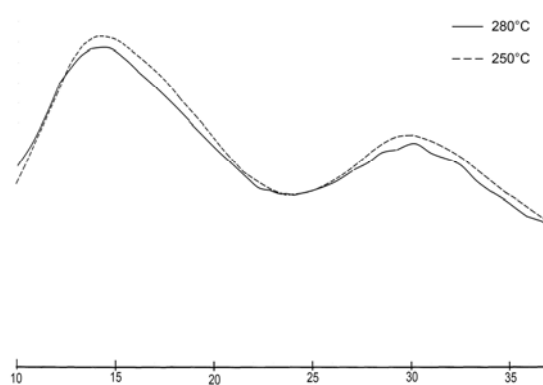


рис.2. Фрагмент рентгенограмм в процессе термообработки ПАН-волокна при вытягивающей нагрузке 30 грамм

Список публикаций:

- [1] Текстильные материалы на основе углеродных волокон и методы определения их свойств, М., 1985; Левит Р.М.
- [2] Российский Химический Журнал. Том L (2006) № 1 Химия и технология углеродных материалов. В. А. Тюменцев, А. А. Свиридов, С. А. Подкопаев, И. А. Ягафаров. Влияние структуры исходной пан-нити на структуру и свойства углеродного волокна.

## Смачивание поверхности изделий из аморфного кварца расплавом германия

*Молотковская Наталья Олеговна*

*Сибирский федеральный университет*

*Шиманский А. Ф., д.х.н.*

*[molatka@inbox.ru](mailto:molatka@inbox.ru)*

В решении проблемы получения малодислокационных кристаллов и монокристаллов германия для изготовления подложек радиационностойких фотоэлектрических детекторов важную роль играет материал контейнера для его расплава. Традиционно для этих целей в технологии Ge используется ультрачистый графит. Вместе с тем, при использовании графитовых контейнеров эффективный коэффициент распределения ряда примесей, например, Al, В, Ga, при их низком содержании ( $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) приближается к 1 и, соответственно, очистка от этих примесей не происходит. Одним из путей решения данной проблемы является применение новых материалов для изготовления контейнеров, не смачиваемых расплавом германия. По многочисленным данным наиболее предпочтительным является использование аморфного кварца и керамических изделий на его основе, однако, данные по смачиванию оксида кремния расплавом германия ограничиваются лишь результатами исследования полированной поверхности плавленого кварца.

В связи с этим целью работы является исследование смачивания керамических поверхности изделий из аморфного кварца расплавом германия и использование полученных данных для развития технологии Ge.

Для проведения экспериментов использовали керамические образцы  $\text{SiO}_2$ , полученные методом шликерного литья в гипсовую форму. Для формования изделий применяли шликер, содержащий 65%  $\text{SiO}_2$ , приготовленный на основе плавленного кварца. Приготовление шликера на основе аморфного  $\text{SiO}_2$  проводили двухстадийным методом с применением суспендирования. Определенный объем воды насыщали оксидом кремния до состояния литейной массы. При этом стремились к получению максимально концентрированных суспензий. В качестве оснастки для шликерного литья использовали гипсовые формы с водопоглощением не менее 30 %. Для изготовления контейнеров с покрытием для плавления германия предложена керамическая технология двухслойного формования с использованием высокочистого синтетического оксида кремния.

Микроструктуру полученных керамических образцов и их шероховатость изучали с помощью оптического микроскопа Axio Observer A1. Установлено, что образцы обладают схожим строением. Размер зерен изменяется от 5 до 10 мкм. Плотность керамики составляет  $1,8 \text{ г/см}^3$ , пористость  $\sim 14,0 \%$ , размер неровностей на поверхности образцов (шероховатость)  $\sim 5 \div 10 \text{ мкм}$ .

Исследуемые образцы различались лишь по содержанию примесей. Содержание примесных элементов в образцах определяли с помощью атомного-абсорбционного спектрометра SOLAAR M. Суммарная концентрация примесей  $\Sigma_{\text{пр}}$  изменяется от 0,013 до 0,120 масс. % с преобладанием Na, K, Mg и Fe в количестве до 0,040 масс. %.

Эксперименты по определению угла смачивания проводили на вакуумной установке «Капля» производства ОАО «Гиредмет». В системе создавали вакуум  $\sim 0,013 \text{ Па}$ . Исследования проводили при температуре  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве образца сравнения использовали полированное кварцевое стекло. Установлено, что на полированном кварцевом стекле угол смачивания расплавом германия составляет  $\sim 100^\circ$ . Для керамических образцов угол смачивания изменяется от  $105^\circ$  до  $130^\circ$  при уменьшении концентрации примесей от  $\sim 0,120$  до  $0,010$  масс. % (рис. 1).

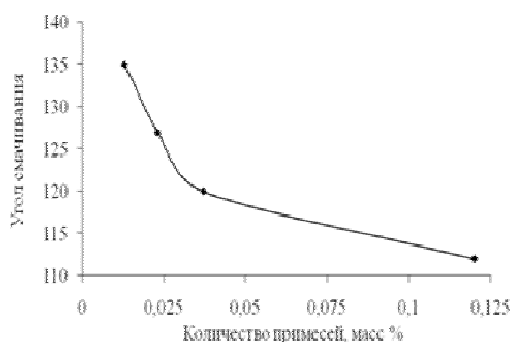


рис. 1 График зависимости угла смачивания от содержания примесей в керамических образцах  $\text{SiO}_2$

На основе результатов проведенных исследований можно заключить, что поверхность керамических образцов из аморфного оксида кремния смачивается расплавом германия в меньшей степени, чем гладкая поверхность. В связи с этим, для получения малодислокационных кристаллов и детекторного германия целесообразно использовать контейнеры для расплава Ge, изготовленные по керамической технологии.

## Исследование радиационной карбонизации поливинилиденфторида методами РФЭС и сканирующей электронной микроскопии

*Морилова Виктория Михайловна*

*Бржезинская Мария Михайловна, Байтингер Евгений Михайлович, Евсюков Сергей Евгеньевич,  
Жеребцов Дмитрий Анатольевич, Вилков Олег Юрьевич, Нелюбов Александр Васильевич*

*Челябинский государственный педагогический университет*

*Песин Леонид Абрамович, д.ф.-м.н.*

*[vika\\_m@list.ru](mailto:vika_m@list.ru)*

Карбин – гипотетическая одномерная аллотропная форма углерода, которая согласно теоретическим расчётам должна обладать комплексом уникальных физических и химических свойств, не проявляющихся у алмаза и графита. Благодаря этому карбин может найти применение в некоторых областях техники: электронике, синтезе алмазов, медицине и т.д. Проблемой синтеза карбина учёные занимаются уже более полувека, однако до сих пор она далека от окончательного решения. Одним из возможных способов получения



карбина и карбиноподобных структур – карбиноидов является дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров [1].

В данном сообщении представлены результаты исследования поливинилиденфторида (ПВДФ) и его карбонизованных производных методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и сканирующей электронной микроскопии. ПВДФ широко применяется для производства компонентов для нефтехимической, химической, металлургической, пищевой, бумажной, текстильной, фармацевтической и атомной отраслей. Для фундаментальной науки ПВДФ представляет интерес как материал, на поверхности которого возможен синтез различных форм углерода, в том числе цепочечных структур с sp-гибридизацией валентных электронов. В этом плане представляется перспективной радиационная карбонизация ПВДФ [2].

С помощью оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопителя BESSY-II в Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie (Berlin, Germany) произведена радиационная карбонизация плёнки частично кристаллического ПВДФ марки Купаг (фирма-производитель Atofina, Франция) толщиной 50 мкм потоком монохроматического излучения с энергией фотонов 1030 эВ. В процессе эксперимента регистрировались C1s и F1s фотоэлектронные спектры. Образцы размером 10x10 мм<sup>2</sup> проводящим клеем фиксировали на медных держателях, что позволяло существенно уменьшить их электростатическую зарядку. По мере дефторирования наблюдается уменьшение зарядки образца вследствие увеличения поверхностной проводимости. Это проявляется в смещении максимумов C1s и F1s спектров в сторону больших кинетических энергий. Данный сдвиг происходит немонотонно, и C1s линия смещается существенно больше F1s линии. Такое удивительное поведение объясняется разной глубиной выхода остовных фотоэлектронов фтора и углерода и неоднородностью распределения атомов фтора по глубине, возникающей вследствие преимущественного поглощения фотонов в наиболее близких к поверхности слоях вещества.

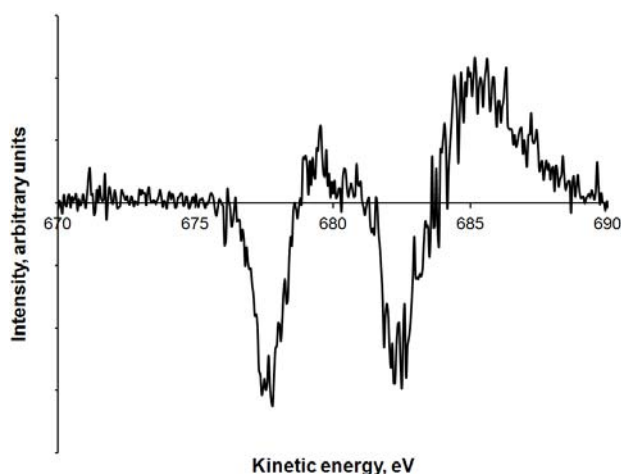


рис.1. Разностный спектр C1s линий, полученных в конце и в начале эксперимента

Нами был произведён компонентный анализ серии C1s спектров. Форма всех спектров единообразно описывалась суперпозицией десяти кривых Гаусса шириной на половине высоты 1,25 эВ, каждой из которых соответствует определённое состояние атома углерода, отличающееся энергетическим положением вследствие первичных и/или вторичных химических сдвигов. Такая обработка позволила получить представление о последовательности и скорости элиминирования фтора из различных фторсодержащих атомных группировок при радиационной деградации поверхности полимера. На рис. 1 представлена разность РФЭ C1s спектров, полученных в конце и в начале (правда, уже после регистрации первого обзорного спектра) эксперимента. Из рисунка очевидна существенная модификация формы C1s РФЭ спектров в результате карбонизации полимера: приблизительно одинаково уменьшается интенсивность эмиссии из углеродных атомов CH<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub> групп, в то же время имеются явные признаки появления CF групп и разнообразных комбинаций первичных и вторичных химических сдвигов.

Совместно с НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета проведён эксперимент по дефторированию ПВДФ потоком электронов в сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F, снабжённом рентгеновским флуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80. Образцы плёнок Купаг (Atofina) и Ф-2МЭ (ОАО "Пластполимер", Россия), толщины которых составляли, соответственно, 50 и 20 мкм, крепились на массивном алюминиевом основании. В первой плёнке доминирует α-фаза, а содержание кристаллической составляющей достигает 50%, в то время как вторая состоит из практически неупорядоченных относительно друг друга цепочек в β конформационном состоянии (плоский зигзаг). Несмотря на радикальные структурные различия, карбонизация обеих плёнок происходит весьма сходным образом, однако предельно низкая концентрация, достигнутая при идентичных условиях проведения

эксперимента, для Ф-2МЭ несколько выше. Аналогичный эксперимент с образцом плёнки Ф-2МЭ, сложенным вдвое, показал, что скорость дефторирования при облучении потоком электронов не зависит от толщины образца. Это свидетельствует о пренебрежимо малом воздействии на полимерное вещество вторичных и обратно отражённых от алюминиевого держателя электронов.

Авторы благодарны заведующей отделом фторполимеров ОАО "Пластполимер" Н.Н. Логиновой за предоставленные для исследования образцы.

Работа выполнена в рамках двухсторонней Программы «Российско-Германская лаборатория БЕССИ» при финансовой поддержке ректората Челябинского государственного педагогического университета, в том числе, в виде гранта за проект № УГ-20/11/А.

Список публикаций:

[1] Vointseva I.I., Gilman L.M., Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Gribov I.V., Moskvina N.A., Khvostov V.V. // *Eur. Polym. J.* 1996. 32 (1). С. 61.

[2] Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. // *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures.* 2007. 36 (2). С. 184.

## Многокомпонентные мультифункциональные поликристаллические материалы на основе бесвинцовых сегнетоэлектриков

*Павленко Анатолий Владимирович*

*Вербенко Илья Александрович, Павелко Алексей Александрович, Андрияшин Константин Петрович, Садыков Хизир Амирович, Миллер Александр Иванович, Абубакаров Абу Геланиевич*

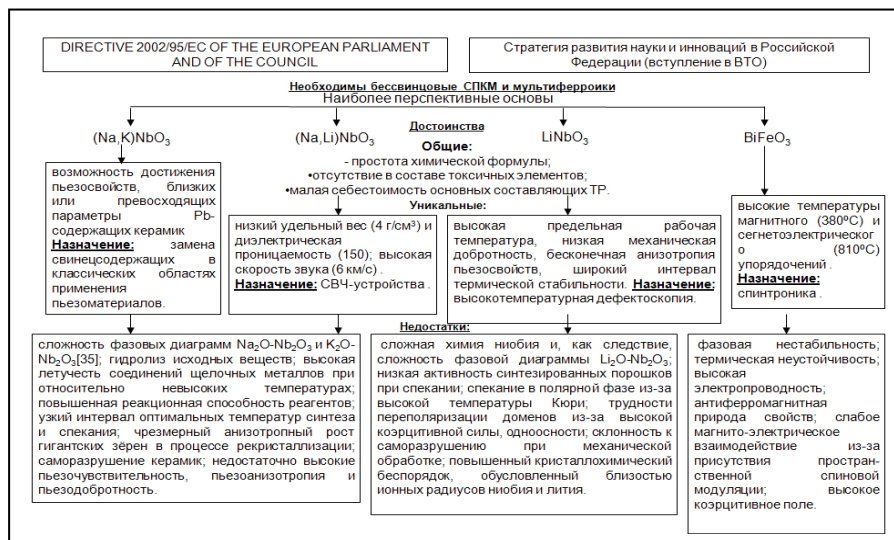
*Южный федеральный университет*

*Резниченко Лариса Андреевна, д.ф.-м.н.*

*[ilich001@yandex.ru](mailto:ilich001@yandex.ru)*

В связи с наблюдающимся в последнее время резким усложнением микроэлектронных устройств, обусловленным необходимостью сочетания различных технологий записи, хранения и обработки информации, усилилось внимание к используемым в них мультифункциональным материалам с сегнетоэлектрическими, сегнетоэластическими, ферромагнитными и другими свойствами. Среди них наиболее перспективны многоэлементные композиции как обладающие большим разнообразием электрофизических параметров. При этом наиболее практически значимы экологически чистые бесвинцовые сегнетокерамики. Ограничения их практического использования связаны с кристаллографическими особенностями, а также с существенной, подчас критической, зависимостью свойств от термодинамической предыстории. Настоящая работа посвящена разработке функциональных материалов на основе не содержащих токсичных элементов (свинца) сегнетоэлектрических материалов.

На *рис. 1* приведены наиболее перспективные основы для создания таких материалов, перечислены их основные достоинства и недостатки.



*рис. 1. Стратегия развития экологически безопасного (бесвинцового) материаловедческого направления*

Для преодоления технологических трудностей (рис.), препятствующих широкому практическому использованию нетоксичных мультифункциональных материалов, использовали: конструирование многокомпонентных систем; поэтапную оптимизацию технологических регламентов; внедрение новых методов, позволяющих управлять кинетикой синтеза и спекания объектов за счёт высокоэнергетического внешнего воздействия на прекурсоры. В ходе работы были получены следующие результаты.

Установлено, что введение модификаторов в твёрдые растворы (ТР) на основе  $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$  приводят к росту плотности, механической добротности (до 600) и диэлектрической проницаемости (145). По влиянию же на пьезоэлектрические характеристики их можно разделить на 3 группы:  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}_2$  способствуют увеличению пьезоанизотропии (снижению пьезоэлектрических коэффициентов планарной моды колебаний и стремительному росту толщинных пьезооткликов  $d_{33}/|d_{31}| = 5$ ); с  $\text{NiO}$  связано резкое (до 20%) усиление пьезоэлектрической активности как планарной, так и толщинной мод колебаний.

Создание и исследование ТР на основе  $\text{BiFeO}_3$ , модифицированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ: Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La), позволило установить возможность управления микроструктурой объектов путем вариации состава и условий синтеза, так, в системах  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$  (где A = Sm, Pr, Eu, Gd) имело место формирование многокомпонентных микроструктур типа “поры- основная связанная матрица- неосновные локальные фазы”, претерпевающих специфические изменения в пространстве технологических и концентрационных параметров. Были проведены также исследования магнитодиэлектрического (МД) эффекта при температурах (400÷550)К, которые позволили выбрать перспективные системы ТР ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ), в которых увеличение x приводило к резкому увеличению МД коэффициента.

Кроме того, получены пьезомагнитодиэлектрические составы ТР систем на основе  $\text{BiFeO}_3$  с характеристиками: относительная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ ) - (200÷500), коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний (Кр) - (0.10÷0.28), пьезомодуль -  $d_{31} = (10\div37)$  пКл/Н,  $d_{33} \sim 20$  пКл/Н, пьезочувствительность -  $g_{31} = (3.5\div14.4)$  мВ\*м/Н,  $g_{33} = (6.8\div7.4)$  мВ\*м/Н, механическая добротность (QM)- (50÷380).

Разработанные материалы могут быть применены для создания высокотемпературных приборов контроля и управления в авиа-, ракетостроении и атомной энергетике, энергонезависимых запоминающих устройств спинтроники и ультразвуковых излучателей высокоточных аппаратов медицинской диагностики.

## Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности силумина

*Петрикова Елизавета Алексеевна*

*Иванов Юрий Фёдорович*

*Институт сильноточной электроники СО РАН*

*Иванов Юрий Фёдорович, д.ф.-м.н.*

*[elizmarkova@yahoo.com](mailto:elizmarkova@yahoo.com)*

Сплавы алюминия широко используются в автомобильной, авиационной, космической промышленности. Это связано с их относительно низкой стоимостью и относительно небольшим удельным весом. Основной недостаток сплавов алюминия – сравнительно низкие прочностные характеристики.

Одним из эффективных направлений улучшения служебных характеристик металлов и сплавов является модификация рабочих поверхностей с помощью комбинированных обработок, включающих последовательно несколько методов модификации материала [1, 2].

Целью работы являлась разработка методов модификации структуры поверхностного слоя силуминов, основанных на использовании концентрированных потоков энергии (импульсные электронные пучки, потоки плазмы), приводящих к улучшению прочностных свойств материала.

Объектом исследований являлись образцы силумина следующего состава: 12.49 % Si, 2.36 % Mg, 0.6 % Cu, 0.35 % Ni, 0.3 % Fe, ост. Al, (в ат.%). Использовались образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной 5 мм.

В первом случае (метод 1) образцы обрабатывали импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» по следующим режимам: энергия электронов 18 кэВ; плотность энергии пучка электронов  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup>; длительность импульса 150 мкс, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup> при количестве импульсов 1, 5, 10, 50. Обработку осуществляли в инертной среде при остаточном давлении ~0,02 Па.

Электронно-пучковая обработка образцов приводит к диспергированию структуры поверхностного слоя вплоть до формирования субмикро- и нанокристаллического состояния (рис. 1). Последнее обусловлено сверхвысокой скоростью нагрева и охлаждения ( $10^6 \dots 10^7$  К/с) поверхностного слоя из температурной области существования жидкой фазы.

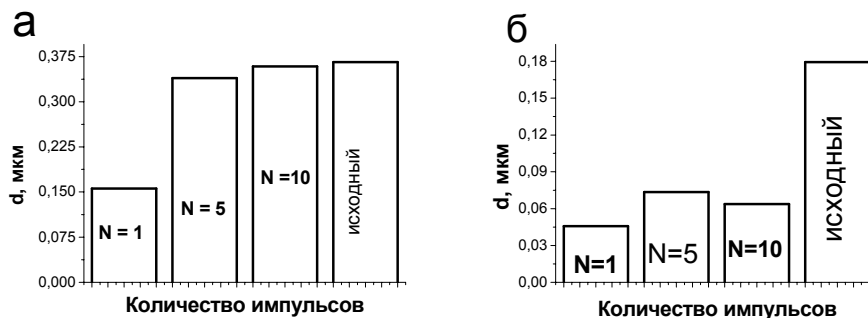


рис. 1. Зависимость параметров структуры силумина от количества импульсов воздействия пучка электронов: а - пластины (ячейки) алюминия; б - пластины (прослойки) кремния.

Во втором случае (метод 2) на поверхность образцов силумина напыляли вакуумно-дуговым способом покрытие Ti на установке ННВ-6.6-И1 (толщина покрытия ~1мкм), т.е. формировали систему пленка / подложка, которую, далее, облучали импульсным электронным пучком на установке «СОЛО». В третьем случае (метод 3) поверхность образцов силумина легировали плазмой, формирующейся при электрическом взрыве проводника (фольга титана толщиной 20 мкм, установка ЭВУ 60/10). Далее поверхность электровзрывного легирования силумина обрабатывали импульсным электронным пучком на установке «СОЛО».

Выполненные исследования показали, что метод 3 позволяет формировать достаточно протяжённый, упрочненный поверхностный слой толщиной до 70 мкм, микротвердость которого у поверхности обработки в 3..4 раза превышает микротвердость сердцевины образца и плавно падает по мере удаления вглубь образца (рис. 2).

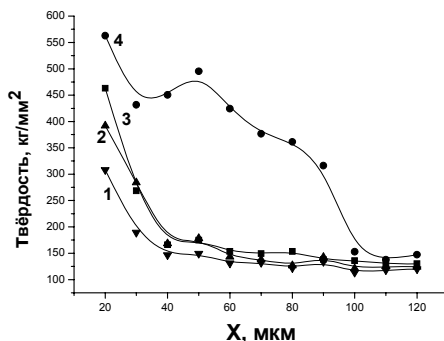


рис. 2. Профили микротвердости силумина, подвергнутого электровзрывному легированию титаном и последующему электронно-пучковому облучению (150 мкс, 5 имп.,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ) при различной плотности энергии пучка электронов: 1 –  $15 \text{ Дж/см}^2$ ; 2 –  $20 \text{ Дж/см}^2$ ; 3 –  $25 \text{ Дж/см}^2$ ; 4 –  $30 \text{ Дж/см}^2$ .

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- облучение образцов силумина высокоинтенсивными электронными пучками приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя при оптимальном режиме облучения ( $20 \text{ Дж/см}^2$ ; 150 мкс; 3 имп.;  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ) в ~1,5 раза,

- облучение образцов силумина с покрытием Ti высокоинтенсивными электронными пучками приводит к увеличению микротвердости приповерхностного слоя толщиной ~60 мкм на ~50% ( $10 \text{ Дж/см}^2$ , 200 мкс, 5 имп.,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ),

- электровзрывное легирование титаном + обработка электронным пучком приводят к повышению микротвердости поверхностного слоя толщиной ~100 мкм в 4 раза (легирование (Ti) + электронный пучок:  $30 \text{ Дж/см}^2$ , 150 мкс, 5 имп.,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ),

- электронно-пучковая и комбинированная обработки (напыление Ti + электронный пучок, ЭВЛ (Ti)+электронный пучок) приводят к измельчению зёрновой структуры алюминия (вплоть до 150 нм) и пластин кремния (до 40 нм), формированию наноразмерных частиц вторых фаз (алюминидов, силицидов).

Список публикаций:

[1] Иванов Ю.Ф., Ласковнев А.П., Черенда Н.Н., Маркова Е.А., Тересов А.Д., Колубаева Ю.А., Углов В.В., Аяга Дж.В., Будовских Е.А., Коваль Н.Н. // *Материалы XI Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии» (Выпуск № 13, т.1) 10-14 октября 2011 г. Санкт-Петербург, Россия.* – С. 336 – 344.

[2] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Ласковнев А.П., Углов В.В., Черенда Н.Н., Колубаева Ю.А., Маркова Е.А., Тересов А.Д., Москвин П.В. *Структура и свойства поверхностного сплава, формируемого при обработке высокоинтенсивным электронным пучком системы плёнка - подложка // Известия ВУЗов. Физика.* – 2011. - №9. – С.70 – 79.

## **Адсорбция катионов меди наноалмазами детонационного синтеза**

**Петрова Татьяна Ивановна**

*Сибирский федеральный университет*

*Чиганова Г. А., д.т.н.*

*[tanechkaiff@mail.ru](mailto:tanechkaiff@mail.ru)*

К классу наноматериалов, получение, модификация и применение которых вызывает интерес ученых и инженеров из разных стран, относятся наноалмазы детонационного синтеза. Изучение адсорбционных свойств наноалмазов, в том числе по отношению к катионам металлов (Ni, Cu, Co и др.) привлекает внимание многих исследователей, т.к. адсорбция составляет основу многих технологических процессов.

На поверхности частиц наноалмазов (НА), синтезированных при детонации смесевых составов тринитротолуола (С<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) с гексогеном (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексан С<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) в среде СО<sub>2</sub> и очищенного от неалмазного углерода термообработкой на воздухе в присутствии борного ангидрида, преобладают протоногенные функциональные группы, их общее количество достигает 0,91 мг-экв/г. Содержание сильнокислотных карбоксильных групп составляет 0,6 мг-экв/г [1], что обеспечивает повышенные ионообменные и адсорбционные свойства НА по отношению к катионам металлов. Адсорбция катионов меди на поверхности таких НА ранее не изучалась.

Целью работы было определение адсорбционной активности наноалмазов по отношению к ионам меди методом спектрофотометрии (спектрофотометр КФК – ЗКМ). Определение количества адсорбированной меди проводили по следующей методике. Точную навеску порошка НА, обеспечивающую получение 1 мас. % суспензии, вносили в раствор хлорида меди различных концентраций (0,025÷0,2) моль/л и диспергировали ультразвуком (УЗДН-А). Наноалмазы отделяли от дисперсионной среды после достижения адсорбционного равновесия (2 часа стояния). Концентрацию хлорида меди в растворах до и после контакта с НА определяли по градуировочной кривой зависимости оптической плотности растворов от концентрации электролита при длине волны 700 нм.

Результаты экспериментов показали, что при росте концентрации раствора хлорида меди от 0,025 моль/л до 0,1 моль/л адсорбция катионов меди возрастает, при дальнейшем увеличении концентрации раствора CuCl<sub>2</sub> наблюдается уменьшение адсорбционной активности НА. Экстремальный характер зависимости адсорбции от концентрации раствора хлорида меди может объясняться уменьшением рН раствора с ростом концентрации хлорида меди вследствие протекания гидролиза данного соединения и соответствующим влиянием на диссоциацию поверхностных протоногенных групп. Измерения рН растворов хлорида меди и суспензий НА в растворах CuCl<sub>2</sub> указанного интервала концентраций подтвердили данное предположение. Установлено, что максимальная активность НА по отношению к ионам меди составила 0,6 ммоль/л (1,29 ат/нм<sup>2</sup>). Полученные данные превышают максимальную адсорбцию ионов меди на поверхности окисленных углей, активно применяемых в качестве сорбентов (0,04–0,3 ммоль/г в зависимости от марки углеродных материалов) [2] и алмазов, полученных при детонации смеси взрывчатых веществ с графитом (0,62 ат/нм<sup>2</sup>) [3].

В целом это согласуется с высокой удельной поверхностью и значительным количеством сильнокислотных карбоксильных групп на поверхности исследуемых НА, соответственно легко реализуемым ионообменным взаимодействием катионов металла с ними. Образовавшиеся при этом связи не являются достаточно прочными: при отмывании водой часть катионов десорбируется, а обработкой кислыми растворами можно регенерировать сорбент.

Список публикаций:

[1]. Чиганова Г.А. // *Коллоидный журнал.* 1994. Т. 56. № 2. С. 266-268.

[2]. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Стрелко В.В. // *Адсорбция и адсорбенты.* 1983. № 11. С. 68-76.

[3]. Рогачева А. И., Бреусов О.Н., Дробышев В.Н. // *Сборник докладов Черногловка.* 1988.Т. 1. С. 26-32.

## Синтез диоксида кремния и изготовление керамических изделий на его основе

*Подшибякина Елена Юрьевна*

*Сибирский федеральный университет*

*Симонова Наталья Сергеевна, к.т.н.*

*[epodshibyakina@yandex.ru](mailto:epodshibyakina@yandex.ru)*

В настоящее время растет потребление кремния. Кремний используется для изготовления солнечных батарей, как правило, в монокристаллическом виде. Монокристаллы получают в основном по методу Чохральского, вытягиванием слитков из кварцевых тиглей. В связи с этим вопросы, связанные с технологией производства керамических тиглей, являются на сегодняшний день актуальными.

Целью работы являлась разработка режимов изготовления керамических кварцевых тиглей с использованием синтетического диоксида кремния, полученного золь-гель способом.

Для получения синтетического диоксида кремния использовали золь-гель метод, основанный на гидролизе смеси тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) и трихлорсилана ( $\text{SiHCl}_3$ ). Эта смесь является побочным продуктом полупроводникового производства кремния, что решает проблему химической чистоты получаемых кварцевых тиглей. Для определения режимов проведения гидролиза получение геля осуществляли при соотношении компонентов вода: смесь от 2:3 до 10:1. В ходе исследований установлено, что наиболее эффективный гидролиз протекает при соотношениях 6:1 и 7:1.

Установлено, что чем выше скорость титрования, тем больше размер частиц в порошке.

Порошки  $\text{SiO}_2$  получали золь-гель методом при скорости титрования, равной 100, 50 и 25  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Для получения кварцевых тиглей используются порошки с размером частиц менее 100 мкм, но скорость титрования равная 25  $\text{см}^3/\text{мин}$ . является не эффективной с точки зрения производительности процесса. Поэтому для получения высокодисперсных порошков выбирали скорость титрования, равную 50  $\text{см}^3/\text{мин}$ .

Полученный гель сушили при температуре 473 К. Эта температура достаточна, для удаления механически и физико-химически связанной влаги, потеря массы при этом доходит до 70 масс.%. В результате сушки получали ксерогель. Заключительной стадией получения диоксида кремния является обжиг. Установлено, что температура обжига ксерогеля составляет 1423 К. Диоксид кремния, полученный при температуре 1373 К, может подвергаться обратному гидролизу. Отжиг при температурах выше 1473 К приводит к образованию кристаллов кристобалита.

Порошок полученный, по таким режимам, является аморфным, что подтверждается наличием на его рентгенограмме, характерного размытого пика. Содержание примесей в порошке, по данным масс-спектрометрии, не превышает  $8,3 \times 10^{-4}$  масс. %.

Следует отметить, что порошки оксида кремния агломерированы, поэтому заключительным этапом получения синтетического сырья являлось механическая обработка с целью разрушения агломератов. Измельчение порошков осуществляли в планетарной мельнице в течение 30, 60, 90 и 120 с при соотношении массы загрузки и массы шаров, равном 1:6. Установлено, что с увеличением времени измельчения от 60 до 90 с в порошке  $\text{SiO}_2$  повышается содержание частиц размером  $\leq 20$  мкм, но сохраняются частицы с размером до 140 мкм. Дальнейшее измельчение кварца приводит к повышению содержания частиц тонкой фракции и исчезновению частиц размером более 20 мкм.

В работе использован новый способ изготовления тиглей для плавления кремния методом шликерного литья. Суть его состоит в том, что на внутреннюю поверхность отливки из плавленого кварца наносится слой высокочистого оксида кремния, который контактирует с расплавом кремния. Таким образом, формируется двухслойная система.

Для получения внешнего слоя использовали шликер из плавленого кварца, для его приготовления использовали режимы, установленные Пивинским.

Шликер на основе порошка высокочистого оксида кремния получали двухстадийным способом: предварительно измельчали порошки в течение 30, 60, 90 и 120 с, далее заданный объем воды «насыщали» порошком до состояния литейной массы. Концентрация твердой фазы в шликере составляла 60 масс. %. Для стабилизации суспензии, использовали длительное перемешивание в течение ~ 20 ч. Методом литья в гипсовые формы получали экспериментальные образцы двухслойной керамики.

Для того, чтобы полученная двухслойная система сочеталась, необходимо решить проблему совместимости ее слоев. Поэтому наряду с двухслойными тиглями, получали однослойные образцы из плавленого и высокочистого кварца и проводили исследования спекаемости керамики. Для этого изготавливали образцы в виде параллелепипедов измеряли их размеры до и после спекания и определяли усадку и плотность

полученной керамики. Усадка образцов, полученных из суспензий на основе синтезированного порошка, измельченного в течение 60 с (5,1 %), примерно равна усадке керамики из плавленного кварца (4,8 %), что позволяет предположить о хорошей совместимости слоев двухслойной керамики, изготовленной из этих порошков.

С использованием разработанных режимов изготовлены экспериментальные образцы двухслойных тиглей для плавления кремния (рис. 1).

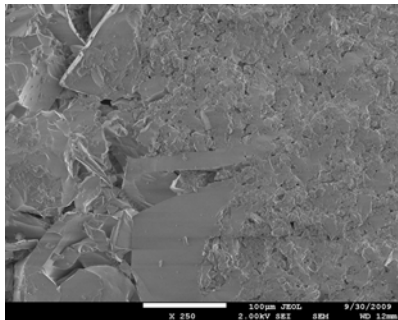


рис. 1 Микрофотография границы раздела керамических слоев

Согласно фотографии наблюдается срастание зерен по контактирующим поверхностям. В полученных образцах трещин и сколов не наблюдается, что свидетельствует о хорошей совместимости слоев готового изделия.

В результате выполнения работы предложены режимы золь-гель синтеза синтетического диоксида кремния, подобран зерновой состав синтетического оксида кремния, обеспечивающий в процессе спекания усадку, близкую к усадке плавленного кварца.

## Исследование фотокаталитической композиции ПВС- $\text{TiO}_2$

*Попов Андрей Николаевич*

*Степанов Антон Юрьевич, Сотникова Лариса Владимировна*

*Кемеровский государственный университет*

*Сотникова Лариса Владимировна к.х.н.*

*[stepanov111989@mail.ru](mailto:stepanov111989@mail.ru)*

Фотоэлектрические свойства композиций полимер–полупроводник в последнее время привлекают к себе большое внимание [1, 2]. Повышенный интерес исследователей к этим системам направлен на поиск путей создания самоочищающихся поверхностей и устройств очистки окружающей среды работающих на принципах фотокатализа. Использование полимеров в качестве носителя фотокатализатора позволит значительно расширить область применения фотокаталитических поверхностей и устройств за счет упрощения технологии их изготовления. Применение полимеров приведет к снижению требований к механическим и климатическим нагрузкам, а также позволит предотвратить фотокоррозию полупроводника, что, в конечном счете, увеличит срок эксплуатации фотокаталитических материалов, сделает их использование не только экологически, но и экономически выгодным.

В качестве объекта исследования нами была выбрана фотокаталитическая композиция на основе оксида титана  $\text{TiO}_2$  и поливинилового спирта (ПВС). Как было показано в работе [2], фоточувствительность слоев содержащих полимер на порядок выше, чем без полимера. Кроме того, было показано, что ПВС может транслировать фотогенерируемые в частицах  $\text{TiO}_2$  носители заряда к молекулам, адсорбированным на полимере. Поэтому была поставлена задача, оценить фотокаталитическую активность композиции ПВС-  $\text{TiO}_2$ .

Для исследования фотокаталитической активности в системе ПВС-  $\text{TiO}_2$  были приготовлены образцы, образец 2 - 4% водный раствор ПВС с 0,25% водной дисперсией частиц фотокатализатора P-25 (Degusa), содержащей наночастицы  $\text{TiO}_2$  размером 21 нм. В качестве образца сравнения использовали такую же дисперсию без ПВС (образец 3), образцы 1 и 4 не содержали частиц  $\text{TiO}_2$ , но отличались физическим состоянием ПВС (образец 1 – 4 % раствор ПВС, образец 4 – порошок ПВС). Фотокаталитическую активность исследуемых образцов определили по реакции фотодеградации красителя – метилового оранжевого (МО). Количество красителя МО подвергавшегося окислению составляло 0,3 мл 1% раствора на 100 мл водной дисперсии частиц  $\text{TiO}_2$ . Кинетику фотодеградации МО исследовали с помощью спектрофотометра SHIMADZU UV-2550. Эксперимент по окислению молекул красителя МО под действием УФ-света проводили в течении 2-х

часов. Образцы помещались под УФ-лампу ДРТ-125-1, затем отбирали пробы раствора красителя с равным интервалом облучения 15 минут. Перед снятием спектра раствора красителя для отделения частиц фотокатализатора применяли центрифугирование. За ходом реакции следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения красителя с  $\lambda_{\text{max}} = 475$  нм. Полученные спектры были использованы для построения кинетических кривых приведенных на рис. 1.

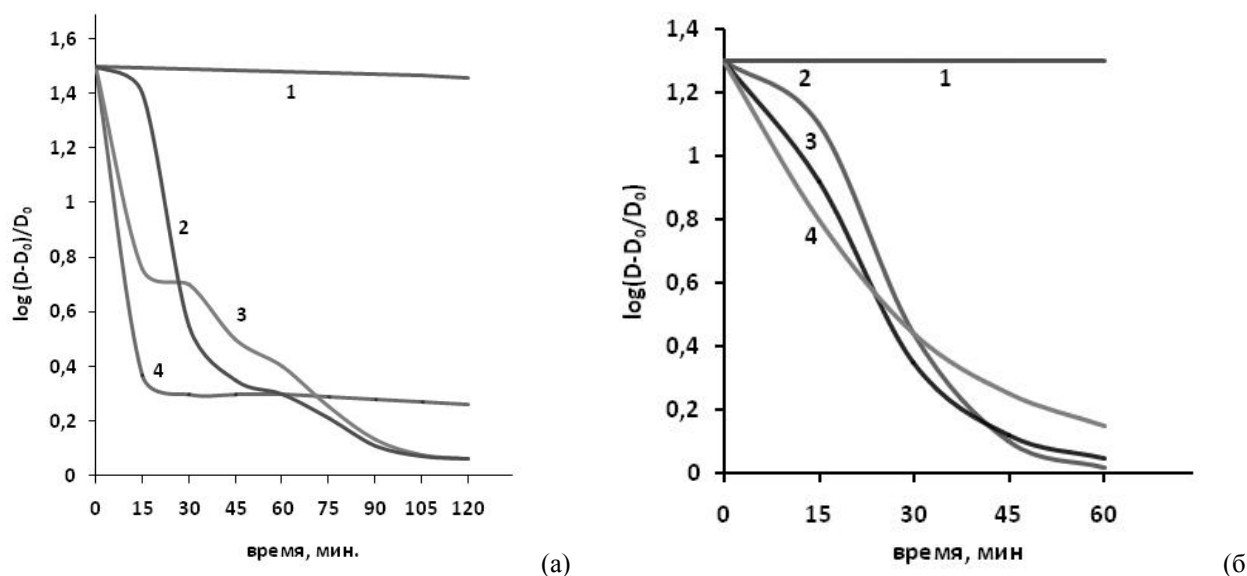


рис.1. а) Кинетики изменения концентрации МО под действием УФ света в исследуемых образцах. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов.

б) Кинетики изменения концентрации МО под действием УФ света в присутствии перекиси водорода. 1 – 0 моль/л, 2 – 0,04 моль/л, 3 – 0,08 моль/л, 4 – 0,12 моль/л.

Из данных рис.1(а) видно, что фотодеградация молекул красителя МО, наблюдается только в присутствии частиц  $\text{TiO}_2$ . Наблюдаемое уменьшение концентрации красителя в растворе в присутствии порошка ПВС (кривая 4) объясняется адсорбцией молекул красителя на его поверхности. Факт адсорбции был установлен на основании идентичности спектров образцов 1 и 4, полученных после 120 минут облучения и термической обработки растворов. Сравнительная кинетика фотодеградации для образцов 2 и 3 видно, что эффективнее процесс идет в системе ПВС-  $\text{TiO}_2$ . Полученный результат мы объясняем тем, что ПВС, является отличным адсорбирующим веществом для молекул МО. В системе ПВС-  $\text{TiO}_2$  уменьшение концентрации красителя в растворе происходит в две стадии: в начальный момент времени молекулы красителя адсорбируются как на ПВС, так и на частицах  $\text{TiO}_2$ . После окисления молекул красителя на поверхности  $\text{TiO}_2$  происходит перераспределение молекул красителя в системе ПВС-  $\text{TiO}_2$ , в то время как в отсутствие ПВС на поверхности фотокатализатора адсорбируется большее количество МО, что замедляет процесс его окисления.

Также были проведен эксперимент по фотодеградации МО в присутствии пероксида водорода. Была выявлена оптимальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при которой скорость фотодеградации МО была сравнима со скоростью фотодеградации МО на частицах  $\text{TiO}_2$ . Таким образом, добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  в концентрации 0,04 моль/л может быть использовано для регенерации фотокаталитической композиции на основе ПВС-  $\text{TiO}_2$ .

Наши эксперименты, на примере композиции ПВС-  $\text{TiO}_2$ , показали перспективность использования полимерных композиций для создания фотокаталитических устройств и самоочищающихся поверхностей. Подобные системы позволяют предотвратить загрязнение поверхности фотокатализатора в моменты действия пиковых концентраций загрязнителей. Поглощенные полимерной матрицей загрязнители подвергаются деструкции на фотокатализаторе пролонгировано. Кроме того, фотокаталитические композиции с полимером могут быть легко регенерированы раствором пероксида водорода.

Список публикаций:

- [1] R. Fateh, A. A. Ismail, R. Dillert, D. W. Bahnemann, J. Phys. Chem. C. 115, 10405 (2011).  
 [2] И.Ю. Просанов, Автореферат, Дис. ...д. ф.-м. наук: 01.04.07, Хабаровск (2004).



## Изучение сетчатой структуры эпоксидного полимера, полученного методом направленной полимеризации

*Пишеничная Анастасия Александровна*

*Наумкин Николай Сергеевич, Шестаков Александр Борисович, Иваненко Александр Анатольевич*

*Сибирский федеральный университет*

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН*

*Николай Петрович Шестаков, к.ф.-м.н.*

*[nico@iph.krasn.ru](mailto:nico@iph.krasn.ru)*

В работе [1], в ходе исследования структуры и ИК спектров пограничного полимера было показано, что линия поглощения  $1733 \text{ см}^{-1}$ , характеризует химические связи сетчатой структуры эпоксидного полимера. Свободные химические связи отвердителя связаны со спектральной линией  $1710 \text{ см}^{-1}$  и соответствуют разрывам сетчатой структуры. Предложены параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , характеризующие сетчатую структуру:

$$\alpha = \frac{I_{1733}}{I_{1710} + I_{1733}} 100 \% ; \quad \beta = \frac{I_{1733}}{I_{1510}}$$

где  $\alpha$  – характеризует эффективность участия отвердителя в образовании сетчатой структуры,  $\beta$  – характеризует число сшивок по отношению к содержанию ЭД-22. В полимере, полученном на установке [2] было измерено распределение  $\alpha$  и  $\beta$  по длине образца. Для характеристики структуры эпоксидного полимера важны оба параметра. По мере улучшения структуры возрастают величины  $\alpha$  и  $\beta$ . Измерения параметров сетчатой структуры выполнены на образцах полученных из смеси компонентов (эпокси-диановая смола ЭД-22; отвердитель – изометилтетрогидрофталевоый ангидрид; ускоритель – УП-606/2). Образцы выращивались методом направленной полимеризации на установке [2]. Показано, что в выращенном полимере, параметры  $\alpha$  и  $\beta$  постоянны по всей длине образца. Разрывы сетчатой структуры наблюдаются только в начальной и конечной областях образца эпоксидного полимера.

Список публикаций:

[1] Д.Д. Рябов, Н.С. Наумкин, А.Б. Шестаков, А.А. Иваненко // Исследование эпоксидного полимера, полученного в результате полимеризации на границе раздела эпоксидная смола – отвердитель *Материалы 50 Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Новосибирск 2012 г.

[2] Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко, В.Ф. Шабанов, Н.С. Наумкин, О.В. Бурова, А.Б. Шестаков *Устройство для направленной полимеризации. Заявка на изобретение № 2010129139, Б.И. №2. (2012).*

## Получение сеток на основе одностенных углеродных нанотрубок азрозольным CVD методом на основе ферроцена и этилового спирта

*Рыбаков Михаил Сергеевич*

*Ломакин Максим Владимирович*

*Кемеровский государственный университет*

*Шандаков Сергей Дмитриевич*

*[m.rybakov@inbox.ru](mailto:m.rybakov@inbox.ru)*

Целью работы являлось получение сеток (пленок) на основе одностенных углеродных нанотрубок при помощи CVD метода на основе ферроцена и этилового спирта, а также количественные и качественные исследования морфологии и свойств получаемых ОУНТ с целью оптимизации используемого метода синтеза по выходу и качеству продукта. Для решения поставленной цели производился синтез объектов исследования – одностенных углеродных нанотрубок, изучение влияния температуры синтеза, времени реакции, добавок серы на морфологию и свойства получаемых ОУНТ.

Метод летучего катализатора является наиболее перспективным для осаждения из газовой фазы и переноса с фильтра ОУНТ практически на любую поверхность. Для роста ОУНТ и их осаждения в виде пленок был выбран CVD метод на основе ферроцена и этанола. Для реализации данного метода была разработана схема подачи в зону реакции спирта с растворенным в нем ферроценом в виде аэрозоля в потоке инертного газа. Аэрозоль создавался при помощи ультразвукового небулайзера. На (рис.1) представлена схема аэрозольного CVD реактора. В качестве источника углерода и катализатора использовался этиловый спирт с растворенным в нем ферроценом в соотношении 1 грамм ферроцена на 1600 мл этилового спирта. Эта смесь помещалась в чашу небулайзера для создания аэрозольных частиц. Поток аргона (0,5 л/мин), проходя через чашу небулайзера, подхватывает аэрозольные частицы диаметром от 0,5 до 5 мкм, переносит их через

охлаждаемый водой патрубок в зону высоких температур (825 °С) и смешивается с дополнительным потоком аргона (0,5 л/мин). Далее газовый поток, содержащий продукты реакции пропускается через нитроцеллюлозный фильтр, формируя таким образом пленку (сетку) на основе ОУНТ.

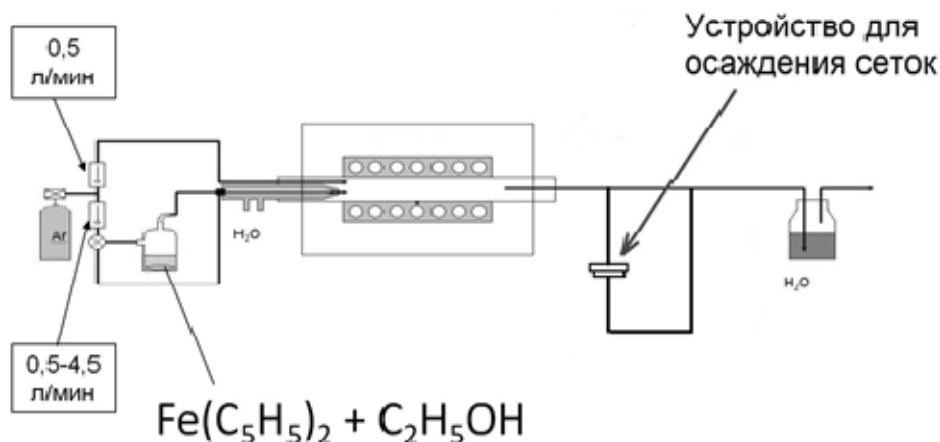


рис.1. Схема установки для синтеза ОУНТ

Проводились серии экспериментов по изучению влияния времени реакции на результаты синтеза. Для этого увеличивался расход газа, проходящего через чашу небулайзера в пределах от 0.5 до 4 л/мин. Температура синтеза (825 °С) и концентрация реакционной смеси (1 г/1600 мл) оставались неизменными. Помимо этого проводился синтез ОУНТ при добавлении в реакционную смесь добавок серы. Получаемые объекты исследовались методом оптической абсорбционной спектроскопии при помощи спектрофотометра Шимадзу UV-3600.

Исследования показали, что в ходе реакции синтезируются ОУНТ с диаметром от 0.9 нм до 1.4 нм. При этом при добавках серы (рис.2) и при увеличении скорости подачи парогазовой смеси в зону реакции (рис.3) или в реакционную смесь наблюдалось появление ОУНТ с малым диаметром порядка 0.7 нм. Спектры представлены в виде зависимости оптической плотности от энергии излучения в диапазоне энергий, соответствующих энергиям первого электронного перехода ван Хофа. На рис. 3 из исходного спектра был вычтен линейный фон. Диаметр ОУНТ рассчитывался согласно [1].

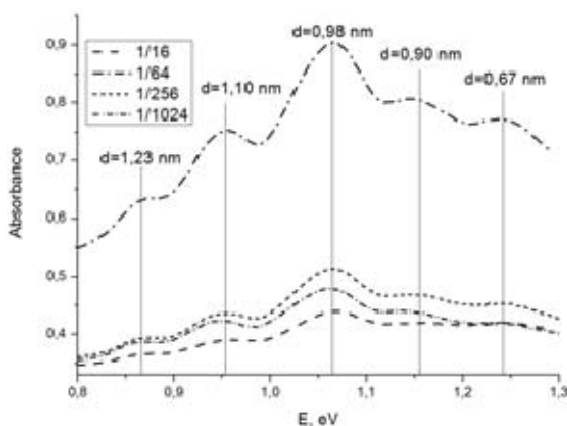


рис. 2. Спектр оптического поглощения ОУНТ, синтезированных при температуре синтеза 825 °С и при добавках серы в реакционную смесь в концентрациях от 1г/16л до 1г/1024л

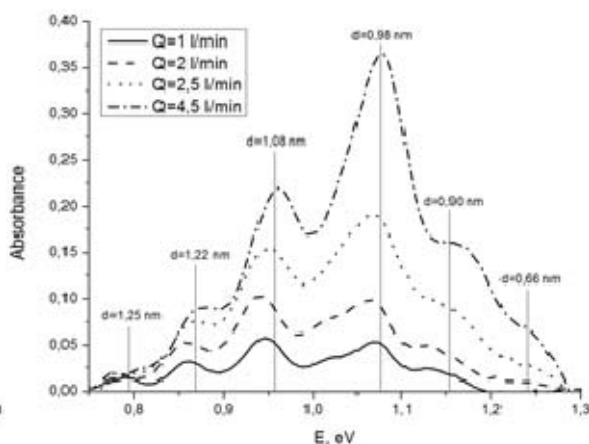


рис. 3. Спектр оптического поглощения ОУНТ, синтезированных при температуре синтеза 825 °С и при изменении скорости подачи парогазовой смеси в зону реакции в пределах от 0,5 до 4,5 л/мин

Список публикаций:

[1] *Bachilo S. M. et al. // Science. 2002. V. 298). P. 2361.*

## Расчет эффективных характеристик структурно-неоднородных материалов

Сенатова Ольга Александровна

Томский государственный университет

Люкин Б.А., д.т.н.

[senatova2@rambler.ru](mailto:senatova2@rambler.ru)

Создание новых полимерных композиционных материалов происходит практически ежедневно. Определение их эффективных характеристик зачастую представляет сложность гораздо большую, чем само создание. Существует большое количество теоретических формул для определения эффективных характеристик композиционных материалов, но все они основаны на данных, полученных опытным путем. Существенным их недостатком является отсутствие предсказательной силы. Актуальность данной работы заключается в том, что при использовании методов вычислительной механики отпадают ограничения, присущие аналитическим решениям (степень наполнения, геометрия включений, наличие межфазного слоя и т.д.). Более того, реализация данного метода позволит в перспективе значительно сократить объем экспериментальных работ и получить выигрыш во времени и стоимости разработки новых материалов.

В работе предлагается решение данной задачи методами вычислительной механики. Анализ НДС подвергается область ограниченных размеров (представительный объем материала). При заданных на границах условиях в виде напряжений либо перемещений находятся все параметры НДС области. Затем после осреднения получают эффективные характеристики материала. Для каждого уровня нагрузки получается точка, связывающая средние по объему деформации и напряжения. Получая последовательность точек при разных уровнях нагружения, получаем кривую  $\sigma$ - $\epsilon$  [1]. Для решения задачи используется вариационный разностный метод в форме Лагранжа, его конкретная реализация выполняется методом конечных элементов.

Использовались треугольные симплекс-элементы, т.к. они отличаются простотой функций формы и при этом дают малую ошибку расчетов.

Система линейных алгебраических уравнений, к которой приводится задача теории упругости, решается методом Гаусса.

Расчетная область в двумерном случае представляет собой пластину с равномерно распределенными включениями и межфазным слоем на границе включения и матрицы (рис.1).

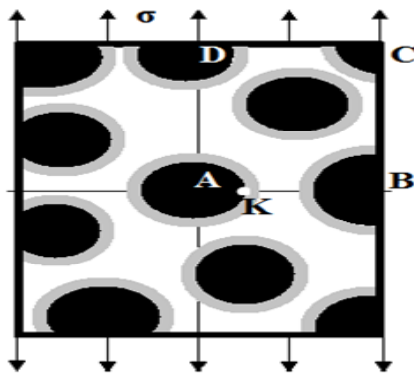


Рис.1. Расчетная область

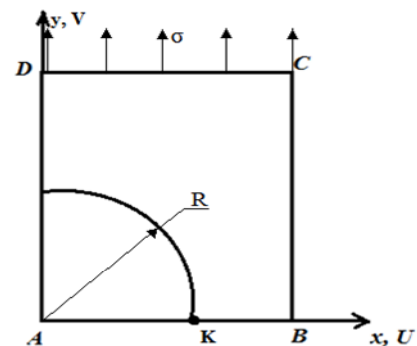


Рис.2. Схема расчетной области тестовой задачи

Проведено тестирование вычислительного алгоритма, показавшее хорошее совпадение с аналитическими данными. Проведены параметрические исследования, позволяющие оценить влияние деформационно-прочностных свойств включения на концентрацию напряжений и локализацию деформаций вокруг него.

На первом этапе работы была проведена решение тестовой задачи. В качестве таковой была выбрана задача о концентрации напряжений у круглого отверстия в пластине, растянутой в одном направлении. Расчетная область представляет собой прямоугольник с круглым отверстием в центре (рис.2). Так как задача является осесимметричной, можно рассмотреть лишь  $1/4$  часть области (рис.2).

Это отверстие можно трактовать как единичное включение нулевой жесткости в полимерной матрице. Если в пластине проделано малое круглое отверстие радиусом  $R$ , то распределение напряжений вблизи этого отверстия изменится; однако в соответствии с принципом Сен-Венана этим изменением можно пренебречь на расстояниях, достаточно больших по сравнению с радиусом отверстия [2].

Результаты расчетов МКЭ сравнивались с аналитическим решением, представленным в [3,4].

Для программирования был выбран алгоритмический язык Фортран. В нем заложена строгая проверка соответствия типов данных и имеется достаточно удобная среда программирования и отладки.

Приводилось аналитическое решение Р. Хаулендом, и он обнаружил, что когда  $2R=AB$  (рис.1), напряжение в точке К. При решении этой задачи МКЭ значение напряжения для точки К получилось равным  $4,21 \cdot \sigma$ . Погрешность составила менее 3,5%.

Результаты сравнения решения МКЭ с аналитическим решением представлены в виде эпюр для напряжений  $\sigma_y$  на рис. 3, где пунктирной линией изображено аналитическое решение, а сплошной решение МКЭ в трех различных сечениях расчетной области.

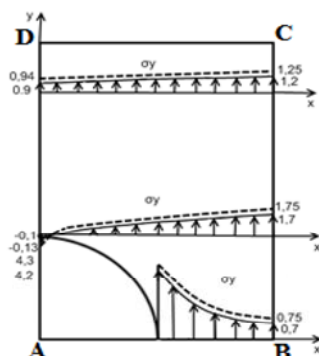


Рис.2. Эпюры напряжений  $\sigma_y$ , приведенные в трех сечениях.

Список публикаций:

- [1] Люшкин Б.А., Панин С.В., Бочкарева С.А., Люшкин П.А., Матолыгина Н.Ю., Осипов Ю.В. // Компьютерное конструирование наполненных полимерных композиционных материалов: монография; Под общ. ред. Б.А. Люшкина. Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники. 2007. С. 216.
- [2] Партон В.З. // Механика разрушения. М.: Наука. 1990. С. 439.
- [3] Филлин А.П. // Прикладная механика твердого деформируемого тела. М.: Наука. 1975. С. 832.
- [4] Тимошенко С.П., Гудер Дж., Филлин А.П. // Прикладная механика твердого деформируемого тела. М.: Наука. 1975. С.576.

## Повышение коррозионной стойкости литых чугунных изделий в условиях высокотемпературной газовой коррозии

**Сенникова Алевтина Владимировна**

**Шиманский Игорь Александрович**

**Сибирский федеральный университет**

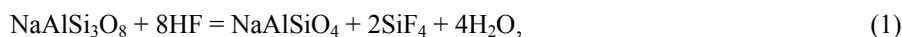
Шиманский Александр Федорович, д.х.н.

[all-cvet@mail.ru](mailto:all-cvet@mail.ru)

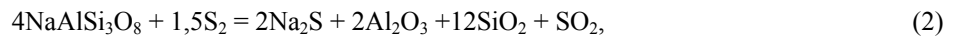
Литые изделия из чугуна, применяемые в химико-металлургическом производстве, подвергаются высокотемпературной газовой коррозии, разрушаются и выходят из строя. Особенно остро данная проблема ощущается в алюминиевой отрасли, так как процесс получения алюминия путем электролиза сопровождается образованием химически активных анодных газов и продуктов испарения электролита. Электролизеры Содерберга для сбора агрессивных газов оборудованы системой газоотсоса, наиболее важным элементом которой, является газосборный колокол (ГСК), состоящий из металлических секций, отлитых из серого чугуна. ГСК при температурах до  $\sim 973$  К подвергается газовой коррозии. Вследствие этого в процессе работы электролизера чугунные секции разрушаются. Продукты разрушения поступают в электролит, в итоге снижается сортность алюминия и, соответственно, его цена.

В связи с этим целью работы является выбор материала защитного покрытия, стойкого в условиях высокотемпературной коррозии в среде анодных газов алюминиевого электролизера.

Для защиты секций ГСК от коррозии разработано эмалевое защитное покрытие на основе стекловидного альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Установлено, что альбит не взаимодействует с главными источниками коррозии в составе анодных газов, такими как  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$  и пары серы. Химическая стойкость альбита подтверждается расчетами изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{0973}$ :



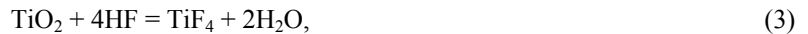
$$\Delta G_{973\text{ K}} = +498 \text{ Дж.}$$



$$\Delta G_{973\text{ K}} = +393 \text{ кДж.}$$

Положительные значения  $\Delta G_{973}$  свидетельствуют о невозможности протекания реакций (1) и (2) при температуре эксплуатации ГСК  $\sim 973 \text{ K}$ .

Установлено, что для повышения коррозионной стойкости эмалей можно добавлять в их состав оксид титана, так как он уменьшает вероятность взаимодействия материала покрытия с фтороводородом по реакции:



для которой

$$\Delta G_{973\text{ K}} = +124,2 \text{ кДж.}$$

Предложенный состав материала покрытия обеспечивает помимо химической стойкости хорошее смачивание поверхности чугуна расплавом эмалевой массы. Экспериментально установлено, что контактный угол смачивания чугуна расплавом эмалевой массы составляет 700.

Предложен новый способ формирования антикоррозионных покрытий непосредственно в процессе литья чугунных изделий. Он заключается в том, что на поверхность литейной формы, предварительно покрытую противопригарной графитовой краской, наносится слой керамической массы толщиной 4-5 мм. Затем форма заполняется расплавом чугуна, например, СЧ 25 при температуре 1623 К. После заливки чугуна, с течением времени керамический слой прогревается за счет теплопроводности от твердеющей отливки до температуры плавления и при охлаждении превращается в компактное эмалевое покрытие. Формирование покрытия завершается в ходе охлаждения вследствие спекания.

Образцы секций ГСК с нанесенным защитным покрытием толщиной 3 мм были подвергнуты опытно-промышленным испытаниям на ОАО «РУСАЛ Красноярский алюминиевый завод». Испытания проходили в течение 30 суток на работающем электролизере. Металлографическим анализом было установлено, что на поверхности чугуна после испытаний имеется остаточный слой покрытия толщиной  $\sim 0,2 \text{ мм}$ . По данным рентгеновского спектрального анализа пробы, отобранной с поверхности испытуемых образцов, выявлено отсутствие железа в ее составе, что говорит о том, что в течение испытания чугун не подвергался коррозии.

В качестве исходных материалов для получения покрытия на основе альбита предлагается использовать недорогие и доступные сырьевые материалы: бой стекла ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$ ), глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), кварцевый песок ( $\text{SiO}_2$ ), силикат натрия в форме жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$ ), оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) в форме шлака, являющегося отходом магниевое производство (ООО «Титано-магниевый комбинат», г. Березники).

С учетом стоимости сырья, а также того, что вследствие нанесения покрытия срок службы секций ГСК возрастает на 25%, экономия от использования антикоррозионного покрытия может составить в пересчете на один электролизный цех  $\sim 2 \text{ млн. руб.}$  в год.

Таким образом, можно заключить, что для защиты от коррозии чугунных изделий, например, секций газосборного колокола электролизера Содерберга целесообразно использовать эмалевые покрытия на основе альбита, формируемые непосредственно в ходе литья.

## **Лабораторный стенд для испытания электроконтактных материалов**

*Сидорак Андрей Владимирович*

*Котляров Игорь Николаевич, Шубин Александр Анатольевич*

*Сибирский федеральный университет*

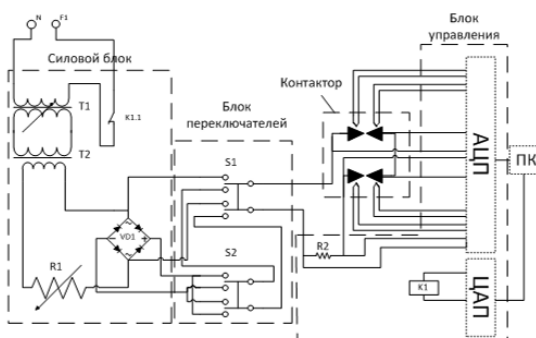
*Иванов Виктор Владимирович, д.т.н.*

*[Asidorak@live.ru](mailto:Asidorak@live.ru)*

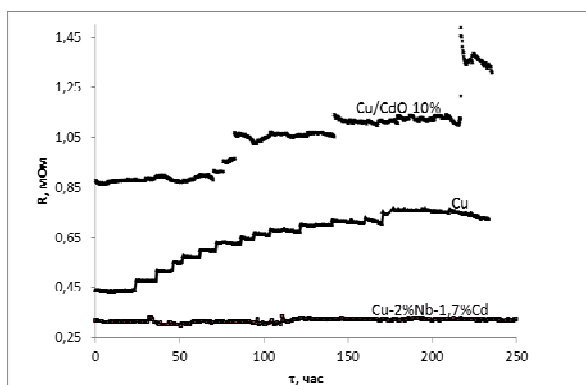
При материаловедческих исследованиях функциональных материалов, например, композитов для разрывных контактов коммутационной электроаппаратуры, требуется контроль и оперативная оценка их служебных свойств, на основании которой производится коррекция состава и технологии изготовления. Основными причинами отказов в работе разрывных контактов работающих в воздушной среде, являются: окисление контактных поверхностей; износ контактных элементов; сваривание контактов. Поэтому необходимо тестирование таких показательных характеристик контактного материала, как длительная

стабильность переходного межконтактного сопротивления в контактных парах при пропускании номинального тока, электрическая износостойкость, стойкость против сваривания. Наличие средств измерений в виде специализированных лабораторных стенов позволяет эффективно и без потерь времени решать задачу синтеза материала с требуемыми свойствами. Серийное оборудование для измерений функциональных свойств электроконтактных материалов отсутствует и это является серьезным препятствием для изучения, такого рода материалов.

Величины переходного сопротивления в контактной паре ( $R_{п}$ ), находящейся под номинальным током, и рабочая температура контактных элементов ( $T_{к}$ ) определяется ГОСТ 10434-82 и особенно важны для электроконтактов на медной основе, так как медь склонна к окислению в воздухе. Для измерения этих характеристик изготовлен и используется лабораторный стенд, упрощенная принципиальная электрическая схема которого приведена на *рис. 1*.



*рис. 1. Принципиальная электрическая схема стенда для измерения температуры и падения напряжения на замкнутых, нагруженных контактах*



*рис.2. Изменение переходного сопротивления некоторых контактных пар на медной основе*

Установка состоит из блоков: силового, блока переключателей и блока электроники, а также серийного промышленного электроаппарата – контактора (КМИ 46512), в составе которого и производится тестирование материалов в виде контакт-деталей типоразмера ПП0820 (ГОСТ 3884-77). Измерения межконтактного сопротивления производятся в гальваностатическом режиме. Сигналы с датчиков температуры (термопары) и падение напряжения на контактных парах подаются на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) с разрядностью преобразования 24 бит и далее – на ПК. Стенд является автономной системой с возможностью дистанционного управления. Управление работой стенда производится с помощью специализированного программного обеспечения, разработанного для данной установки. ПО позволяет регистрировать и сохранять информацию о режиме испытания, времени, показаниях, снимаемых с установки, и отключать установку в случае перегрева деталей электроаппарата выше заданного уровня. Основные технические характеристики стенда: измерения контактного сопротивления 0,02...100 мОм; ток нагрузки 5...100А; род тока – переменный, постоянный; длительность непрерывной работы не ограничена (обычно более 300 ч – в соответствии с ГОСТ Р 51731-2001); контроль температуры частей аппарата и контакт-деталей – термопарами К-типа с точностью измерения 0,1К. Предусмотрена возможность тестирования в закрытой камере с контролируемой атмосферой и заданной влажностью.

На *рис. 2* приведены графики изменения переходного сопротивления в симметричных контактных парах, имеющих различный состав (указан на графике). Измерения проведены в непрерывном режиме при постоянном токе 65А и относительной влажности около 85%. Контактные элементы изготовлены стандартным методом порошковой металлургии (смешение порошков □ компактирование □ спекание □ уплотнение допрессовкой □ отжиг) на основе порошка ПМС-А, относительная плотность готовых контактов – 0,95-0,98. Результаты

измерений свидетельствуют, что Си-контакты имеют исходный уровень  $R_p \approx 0,44$  мОм, который сохраняется практически постоянным в течение 30-40 ч и далее закономерно растет. Этому росту величины  $R_p$  соответствует рост температуры  $T_k$  от 353К до 396К. Добавки кадмия и ниобия положительно сказываются на длительной стабильности величины  $R_p$  (значение  $T_k$  колеблется в пределах 339-352, в то время как гетерофазная добавка оксида кадмия в количестве 10% резко ухудшает этот показатель (380-435К).

Таким образом, представленный стенд позволяет проводить оперативную аттестацию разрабатываемых электроконтактных материалов, путем оценки переходного сопротивления и температуры контактных пар с течением времени. Установка апробирована на ряде серийных электроконтактов, получены соответствующие зависимости для сравнения.

## **Магнитоэлектрическое усиление напряжения в магнитоэлектрических пьезотрансформаторах**

**Терентьев Артем Вадимович**

*Педагогический институт Южного федерального университета*

*Радченко Григорий Сергеевич, к.ф.-м.н.*

*[grig1980@mail.ru](mailto:grig1980@mail.ru)*

В настоящее время одной из важных задач современной физики является эффективное преобразование магнитного поля в электрическое поле и, наоборот, с помощью упругих взаимодействий [1, 3-7]. Этот эффект может найти применение в устройствах неразрушающего контроля, электромагнитных приборах без наличия магнитного сердечника, пьезомагнитоэлектрических датчиках, детекторах магнитного поля и т.д. Новая возможность получения значительной магнитоэлектрической (МЭ) восприимчивости пьезотрансформационным методом описана в работах [4, 5, 7]. Для гибридной слоистой структуры магнетик-пьезоэлектрик анализ на основе метода эквивалентных схем был проведен в [3]. Классический пьезотрансформатор также подробно описан в литературе [2]. Теоретические модели к новым экспериментальным работам по МЭ композитному пьезотрансформатору [4, 5, 7] отсутствуют. Для их адекватного описания в настоящей работе развивается метод [2, 3], основанный на привлечении понятия механического тока и метода эквивалентных схем (*рис. 1*) к слоистым МЭ пьезоструктурам.

Рассмотрим устройство, изображенное на *рис. 1* в [5] и на вставке *рис. 2* из [5]. Оно представляет собой пьезотрансформатор с входной секцией из МЭ композита (PMN-PT и Terfenol-D) и выходной секции из керамики PMN-PT. Теоретическая модель, развиваемая в данной работе, описывает работу устройства [5], где также даны его описание и размеры, используемые здесь для расчетов. Константы компонент МЭ пьезотрансформатора представлены в работах [4, 6]. Магнитное поле, создаваемое катушкой вокруг первичной секции, преобразуется в механические напряжения в магнитоэлектрической компоненте и пьезоэлектрике первичной секции. Далее, акустические возмущения передаются вторичной секции через торцевое сечение [2], где в результате прямого пьезоэффекта генерируется усиленное электрическое напряжение. Анализ работы МЭ пьезотрансформатора и построение его эффективной схемы (*рис. 1*) состоит из следующих этапов:

Определение эффективных свойств первичной секции методом усреднения приложенных полей и физических свойств (тонкий и узкий МЭ композит).

Первичная композитная секция описывается формулами (1)

$$\begin{aligned} S^* &= s^* T^* + d^* E^* + q^* H^* \\ D^* &= d^* T^* + \varepsilon^* E^* + \alpha^* H^* \\ B^* &= q^* T^* + \alpha^* E^* + \mu^* H^* \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $D$  – вектор электрической индукции для входной секции,  $H$  – вектор магнитного поля,  $S$  – компонента тензоров деформаций,  $B$  – вектор магнитной индукции  $E$  – вектор электрического поля,  $s$  – эффективная упругая податливость,  $d$  – трансверсальный пьезомодуль,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемости в поперечном направлении,  $q$  – продольный пьезомагнитный коэффициент,  $\mu$  – магнитная проницаемость входной секции. Внешним воздействием является гармоническое магнитное поле для определения наибольшего МЭ коэффициента и электрическое поле для нахождения коэффициента усиления в соответствии с экспериментом [5], (*рис. 2*). Звездочки в качестве верхнего индекса в формуле означают, что данные параметры являются эффективными (усредненными), их описание дано выше.

Решение уравнения акустических колебаний с различными волновыми векторами для входной и выходной секций [2]. Во входной секции эффективные свойства и волновой вектор определяется полным набором электромагнитомеханических констант. Теоретическое описание выходной секции дано в [2] (End-Plated Bar, P. 149).

Построение эквивалентной схемы трансформатора с граничными условиями [2] (A.2.3, Complete model). Значения импедансов механическому току первичной секции, в отличие от [2], определяются также магнитными свойствами Terfenol-D, который обладает линейным пьезомагнетизмом и слабым магнетизмом ( $\mu \approx 2 - 4$ ) в присутствии подмагничивающего поля. Это приводит к появлению третьего высокочастотного резонанса (рис. 2).

Расчет выходного напряжения методом узловых потенциалов и расчет коэффициента усиления в зависимости от частоты. Расчет генерируемого электрического напряжения и нахождение МЭ коэффициента по напряжению при слабом управляющем магнитном поле 1 Oe.

Полученная эквивалентная схема рассматриваемого устройства приведена на рис. 1. ниже:

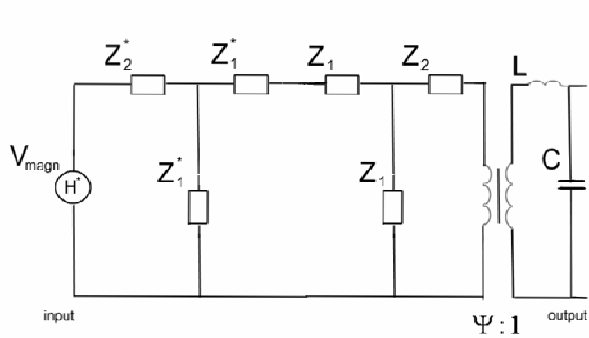


рис. 1. Эквивалентная схема МЭ пьезотрансформатора с сопротивлениями механическому току

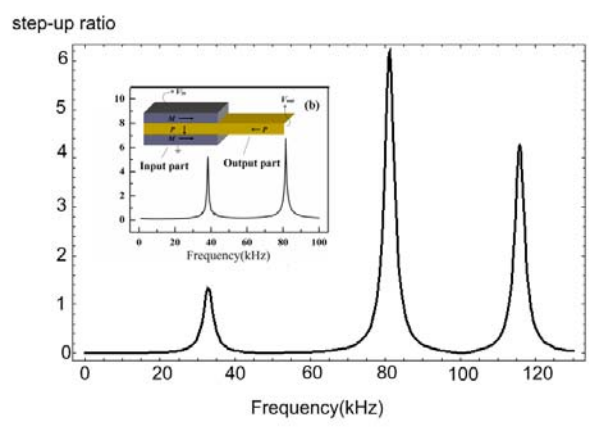


рис. 2. Теоретическая (основной рисунок) и экспериментальная (вставка из Wang et al [5]+схема МЭ пьезотрансформатора) зависимость коэффициента усиления МЭ пьезотрансформатора PMN-PT-Terfenol-D по напряжению от частоты приложенного электрического поля.

Она составлена по уравнениям [2], связывающим электрические и механические напряжения с токами, имеющими электромеханическую природу. Результаты эксперимента [5], эскиз прибора и результат настоящей теории для коэффициента усиления по напряжению даны на рис. 2. Видно, что в районе основного максимума в полуволновом режиме работы трансформатора имеется хорошее согласие с экспериментом по положению резонансной частоты и по коэффициенту усиления. В районе волнового режима согласие с экспериментом хуже. Это связано с тем, что теория не учитывает деформации изгиба (bending) и влияние подмагничивающего поля, неизбежных при эксперименте. Наибольший интерес представляет третий резонансный максимум, который обнаружен впервые. Этот максимум должен существовать из-за ввода в рассмотрение эффективного волнового вектора для всего композита при решении уравнения акустических колебаний по модели [2]. Он является следствием появления третьей «эффективной» упругой податливости и плотности первичной секции и совместных низкочастотных магнитоэлектродупругих взаимодействий первичной секции. Согласие с экспериментом достигается благодаря стандартному вводу в рассмотрение [6] акустического затухания (комплексной частоты из таблиц по Terfenol-D и PZT) приложенного напряжения, в отличие от последовательного упрощения магнитомеханоэлектрической эквивалентной схемы [3].

Параметры такого прибора могут легко управляться подмагничивающим полем. Это видно из fig. 3 (Wang et al. [5], при различных bias-полях). Чем оно выше, тем значительнее МЭ коэффициент по напряжению. Процессы установления пьезомагнетизма здесь происходят быстрее, чем процессы поляризации или изменения пьезомодуля под действием электрического поля, применяемые для управления свойствами стандартных пьезотрансформаторов [2]. Это открывает новые возможности для варьирования МЭ свойств прибора, достижения наибольшего управляемого МЭ коэффициента и усиления напряжения в широких пределах.



## Новые сверхтвердые модификации углерода: структура и свойства

Филичева Юлия Александровна

Антипина Любовь Юрьевна, Квашинин Александр Геннадьевич, Сорокин Павел Борисович  
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

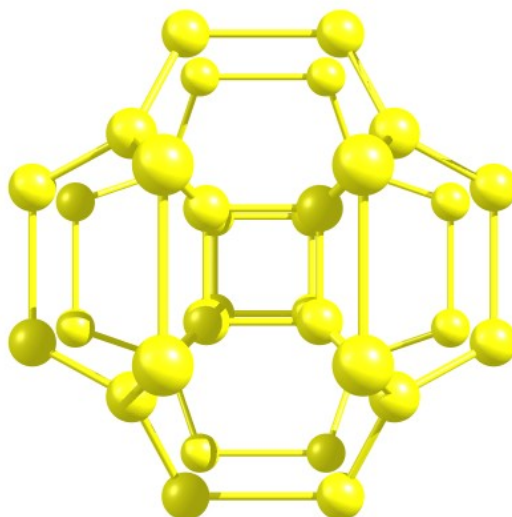
Сорокин Павел Борисович, к.ф.-м.н.

[jfilicheva@gmail.com](mailto:jfilicheva@gmail.com)

Углерод - уникальный химический элемент, существующий в различных аллотропных модификациях проявляющих разные химические и физические свойства. Широкое разнообразие фаз (графит, алмаз, карбин, нанотрубки, фуллерены и аморфный углерод) объясняется способностью углерода к формированию  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридных связей [1]. Изучение механизма превращения одной формы углерода в другую, поиск углеродных структур с уникальными электронными, механическими и упругими свойствами являются предметом исследования экспериментальных и теоретических работ. Особый интерес уделяется поиску новых сверхтвердых материалов с высокими значениями твердости и объемного модуля, сопоставимыми с алмазом.

Теоретическое исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO [2]. Также, расчеты были проведены методом классической молекулярной механики, с использованием межатомного потенциала Бреннера [3].

В работе были исследованы структуры, полученные ранее другими научными группами [4, 5], а также предложены новые аллотропные модификации углерода. На *рис. 1* изображена структура гиперкубана.



*рис. 1. Атомная структура гиперкубана*

Получены атомные параметры, определена симметрия, найдена зависимость изменения упругой энергии исследуемых структур от объема элементарной ячейки. Определены основные упругие характеристики материалов: жесткость (с помощью методики предложенной в работе [6]) и объемный модуль упругости. Найдены значения давлений фазовых переходов из графита в новые фазы углерода, получено, что все предложенные структуры могут быть получены при давлениях менее 50 ГПа.

Результаты расчетов показали хорошее согласие между методами теории функционала электронной плотности и молекулярной механики. Таким образом, используя молекулярную механику с эмпирическим межатомным потенциалом Бреннера имеющую значительно меньшие требования к компьютерным ресурсам и значительно большую скорость, можно оценить давления фазового перехода между структурами с погрешностью 5 ГПа, а также рассчитать основные упругие характеристики как жесткость и объемный модуль для структур с большим количеством атомов.

### Список публикаций:

- [1] E.D. Miller et al., *Chem. Mater.* 9, 18 (1997).
- [2] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 21, 395502 (2009)
- [3] D. W. Brenner et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* 14, 783 (2002).
- [4] Jose Fayos, *J. Solid State Chem.* 148, 278-285 (1999).
- [5] M. O'Keeffe, *Nature* 352, 674 (1991).
- [6] Faming Gao et al., *Physical Rev. Letters* 91, 1 (2003).

## Размерные характеристики модифицированных наноалмазов и устойчивость их гидрозолей

*Чульмякова Дарья Александровна*  
*Сибирский федеральный университет*  
*Чиганова Галина Александровна, д.т.н.*  
*[ChDA1404@mail.ru](mailto:ChDA1404@mail.ru)*

Химическое модифицирование поверхности твердых тел широко применяется для придания им новых свойств и особенно эффективно для высокодисперсных материалов с повышенной долей поверхностных атомов. К таким материалам относятся наноалмазы детонационного синтеза (НА).

Ранее было установлено, что отрицательный заряд на поверхности частиц НА обусловлен диссоциацией поверхностных протоногенных групп. По этим группам может идти взаимодействие с катионами металлов, что приводит к получению НА с модифицированной поверхностью или модифицированных НА (МНА). НА, модифицированные соединением никеля, успешно применены в качестве структурирующей добавки в гальванических покрытиях с никелевой матрицей. Первостепенное значение для таких применений имеют размерные и электрофоретические характеристики наночастиц, агрегативная устойчивость их гидрозолей.

Исходные порошки наноалмазов были получены на совместном участке КНЦ СО РАН и СФУ и очищены по способу [1]. Порошки таких НА характеризуются удельной поверхностью  $280 \pm 10$  м<sup>2</sup>/г и размером ОКР 4 – 5 нм, величина электрокинетического потенциала частиц НА технологических партий в разбавленных растворах индифферентных электролитов составляет от –20 до –35 мВ. Агрегативная устойчивость гидрозолей НА определяется в основном электростатическим фактором, наличие гидратных слоев на поверхности частиц оказывает гораздо меньшее влияние.

Модифицирование поверхности НА хлоридом никеля проводили по оригинальной методике [2] для модифицирования МНА солями многовалентных металлов. Содержание никеля в МНА составило примерно 1 ат.нм-2.

Для НА было определено количество протоногенных групп методом Бёма [3]. Установлено, что не все протоногенные группы участвуют в образовании связей с никелем. Можно полагать, что связи образуются с наиболее сильноокислотными карбоксильными группами и характер связи преимущественно электростатический.

Анализ распределения частиц МНА по размерам определяли методами седиментации и динамического светорассеивания с помощью дисковой центрифуги CPS 24000.

По данным анализа на центрифуге размеры частиц (или структурных элементов) МНА довольно близки к значениям соответствующих характеристик НА. Так, среднечисленный диаметр частиц НА составил 15,1 нм, частиц МНА – 16,1 нм; средневесовой диаметр НА – 21,7 нм, МНА – 25,0 нм; индекс полидисперсности для частиц НА равен 1,4, для МНА – 1,5. Коэффициент вариации размеров для НА равен 21,6%, для МНА – 20,2%.

Электрофоретическая подвижность частиц МНА, определенная методом макроэлектрофореза, близка к нулю. Соответственно электростатический фактор агрегативной устойчивости гидрозолей МНА практически отсутствует. И действительно гидрозоли МНА в стационарных условиях проявляют пониженную агрегативную и седиментационную устойчивость. Тем не менее, исследование композиционных гальванических покрытий с применением НА и МНА показали более равномерное распределение частиц МНА в покрытиях.

Для проверки предположения о рыхлом строении агрегатов частиц МНА и легкости их разрушения в нестационарных условиях, были проведены измерения объемов седиментационного осадка в однопроцентных гидрозолях НА и МНА через сутки стояния. В гидрозолях НА наблюдалось оседание по бесструктурному типу (внизу осадок, над ним мутный столб дисперсии); объемная доля твердой фазы в седиментационном осадке составила 5,6%. В гидрозолях МНА образуется четкая граница оседающей дисперсии с дисперсионной средой, объемная доля твердой фазы 0,93%. Пониженная плотность осадков в гидрозолях МНА обусловлена оседанием рыхлых агрегатов сильно гидратированных частиц.

Таким образом, действие адсорбционно-сольватного фактора агрегативной устойчивости сказывается на поведении гидрозолей МНА и в отсутствие электростатического фактора.

Список публикаций:

[1] Чиганов А. С., Чиганова Г. А., Тушко Ю. В., Ставер А. М. // Пат. 2004491 РФ, МКИ С 01 В 31/06. Заявл.02.06.91. Опубл.15.12.93.

[2] Чиганова Г.А., Чиганов А.С. // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 11. С. 1832.

[3] Boehm H. P. // *Agv. Catal. and Relat. Subj.* 1966. V. 16. P. 179.

## Выявление критериев определения прочностных характеристик кремния при нано- и микроиндентировании

*Шуварин Иван Александрович*

*Тюрин Александр Иванович, Купряшкин Алексей Михайлович,*

*Воробьев Максим Олегович, Пирожкова Татьяна Сергеевна*

*НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р.Державина*

*[shuvarinivan@rambler.ru](mailto:shuvarinivan@rambler.ru)*

Существует много способов исследования вязкости разрушения твердых тел (сжатие, растяжение, кручение, изгиб и т.д.). При этом все вышеперечисленные методы исследуют процессы трещинообразования и разрушения на макроуровне. Вместе с тем хорошо известно, что разрушение материала начинается на микро-и даже наноуровне. Из этого следует, что для исследования таких процессов необходимо применять методы, которые будут работать именно в микро- и наноразмерной области. Именно этот уровень исследования может обеспечить применение методов динамического нано- и микроиндентирования [1-7]. Преимущество этих методов исследования состоит в том, что можно максимально контролируемо исследовать область локального нагружения варьируя нагрузку, глубину и время нагружения.

Прочность материала при индентировании чаще всего характеризуется такими величинами как коэффициент вязкости разрушения  $K_{Ic}$ , поверхностная энергия разрушения  $G$ , параметр Палмквиста  $\alpha$ , микрохрупкость  $\gamma$  и др., и зависит от исследуемого материала и ряда параметров - величины приложенной нагрузки, типа индентора, температуры и т.д. Для корректного применения расчетных моделей разрушения и определения количественных значений величин  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $G$  и  $K_{Ic}$  необходимо выполнения ряда критериев трещинообразования около отпечатка [1, 6, 7]. К наиболее значимым из них принято относить: образование трещин строго в углах отпечатка; совпадение числа трещин и числа углов отпечатка; выполнение критерия  $C/a \approx 2,0 - 2,5$ , где  $C$  – длина трещины,  $a$  – характерный размер пластического отпечатка.

Однако, несмотря на достаточно большое количество публикаций по исследованию трещиностойкости различных материалов [1 - 7], в литературе до сих пор отсутствуют четко установленные значения критических нагрузок  $R_{кр}$  при которых, для конкретного материала, с использованием различных типов инденторов, можно корректно применять формулы расчета  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $G$  и  $K_{Ic}$ .

Поэтому целью работы являлось при индентировании с применением различных типов инденторов (Виккерса, Берковича и Бирбаума) определить диапазон нагрузок, в котором при индентировании выполняются критерии расчета коэффициента вязкости разрушения и других прочностных параметров.

В работе использовался метод динамического наноиндентирования. Исследования проводились на образце кремния инденторами Виккерса, Берковича и Бирбаума при комнатной температуре в широком интервале нагрузок (20 мН – 1 Н) с использованием динамического наноиндентометра разработанном в НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р.Державина. На образец наносилась серия, состоящая не менее чем из 10 отпечатков. Вязкость разрушения и другие параметры трещиностойкости, для каждого из применяемых инденторов, определялись нагрузкой; линейными размерами, выходящих из углов отпечатка радиальных трещин; характерными размерами отпечатка и упруго-пластическими характеристиками самого материала (твердостью  $H$  и модулем Юнга  $E$ ). Для расчета значений коэффициента вязкости разрушения  $K_{Ic}$  использовалась формула (1) [4-5]:

$$K_{Ic} = \beta(a/l)^{1/2}(E/H)^{2/3}P/C^{3/2} \quad (1)$$

Здесь  $a$  – длина от центра до угла отпечатка,  $l$  – длина трещины от угла отпечатка,  $E$  – модуль Юнга,  $H$  – твердость,  $P$  – нагрузка приложенная к индентору,  $C$  – длина трещины,  $\beta$  – безразмерный коэффициент зависящий от геометрии индентора. Для индентора Виккерса  $\beta = 0,015$ , для индентора Берковича  $\beta = 1,073(0,015)$ , для индентора Бирбаума  $\beta = 0,036$ .

В результате проведенных исследований были установлены интервалы критических нагрузок, при которых для каждого типа индентора выполняются критерии корректного расчета параметров трещиностойкости (см. *рис.1* и *рис.2*). При этом за пределами выявленного диапазона, в сторону уменьшения нагрузки, происходит резкий рост значений  $K_{Ic}$  и менее резкий спад значений  $K_{Ic}$  за пределами выявленного диапазона, при увеличении нагрузки. Причём для индентора Бирбаума, по сравнению с инденторами Виккерса и Берковича выявленный участок более короткий и смещен в сторону меньших нагрузок по сравнению с индентором Берковича и Виккерса. В выявленном диапазоне критических значений нагрузок приложенных к индентору проведен расчёт коэффициента вязкости разрушения, в котором значения  $K_{Ic}$  совпадают с для всех применяемых в работе инденторов.

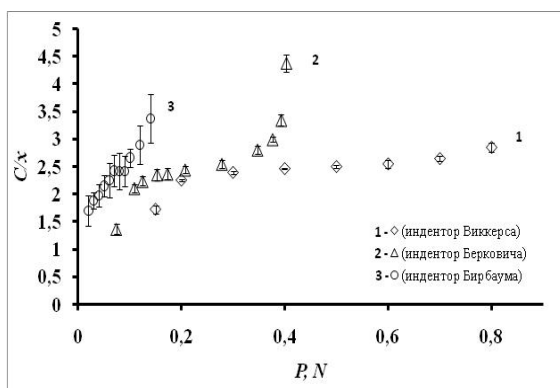


рис. 1. Зависимость коэффициента  $A = C/x$  от величины приложенной нагрузки. Здесь  $C$  – длина трещины,  $x$  – характерный размер пластического отпечатка. 1 – при использовании индентора Виккерса. 2 – при использовании индентора Берковича. 3 – при использовании индентора Бирбаума.

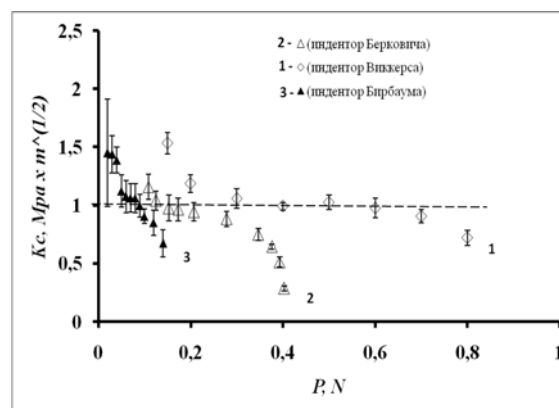


рис. 1. Зависимость  $K_c$  для монокристаллов Si от величины приложенной нагрузки. 1 – при использовании индентора Виккерса. 2 – при использовании индентора Берковича. 3 – при использовании индентора Бирбаума.

#### Список публикаций:

- [1] Головин. Ю.И. // Наноиндентирование и его возможности. (М., Машиностроение, 2009) С. 312.
- [2] Bhushn. B. // Springer Handbook of Nanotechnology. (Berlin., Springer-Verlag, 2007) p. 1916.
- [3] Fischer-Cripps. A.C. // Nanoindentation. (New York., Springer, 2003) p. 198.
- [4] Ponton, C.B., Rawlings. R.D. // Mater. Sci. and Technology, 5, 865 (1989).
- [5] Ponton, C.B., Rawlings. R.D. // Mater. Sci. and Technology, 5, 961 (1989).
- [6] Sakai, M., Bradt. R. // Inter. Mater. Rev., 5, 961.
- [7] Новиков, Н.В., Дуб С.Н., Булычев. С.И. Методы микроиспытаний на трещиностойкость // Заводская лаборатория, 54, 60 (1988).

## Модификация структуры и трибологических свойств керамики импульсным электронным пучком Юшков Юрий Георгиевич

Медовник Александр Владимирович, Бурдовицин Виктор Алексеевич

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Окс Ефим Михайлович д.т.н.

[YuYushkov@sibmail.com](mailto:YuYushkov@sibmail.com)

Обработка металлов импульсными потоками заряженных частиц становится эффективным способом модификации их поверхностных свойств [1,2]. Как показано работе [3], при создании условий для компенсации заряда электронный пучок может успешно применяться и для модификации поверхности керамического керамики. В результате модификации происходит сглаживание поверхности и возрастание микротвердости на поверхности керамики. Эксперименты по электронному облучению алюмооксидной керамики проводились с использованием импульсного форвакуумного источника электронов описанного в [4]. Давление в вакуумной камере составляло 4 Па. Образцы керамики представляли собой таблетки диаметром 25 и толщиной 3 мм. Параметры при обработке: ток пучка 50 А, ускоряющее напряжение 10 кВ, диаметр пучка 10 мм, длительность импульса 250 мкс. Снимки, выполненные в растровом микроскопе JSM-7500F, позволяют проследить эволюцию поверхности. Исходная керамика не содержит особенностей (рис. 1). Ее структура состоит из зёрен размером от 0,5 до 7 мкм и содержит полости, обеспечивающие остаточную пористость до 10 %. Облучение исследуемого материала электронным пучком существенным образом изменяет вид поверхности. Она представляет собой застывший после расплавления слой (рис.2).

Как оказалось в результате обработки, поверхность керамики приобретает ряд свойств: значительно увеличивается микротвердость на поверхности керамики (табл.), возрастает модуль упругости, происходит сглаживание, при этом не наблюдалось разрушение образцов.

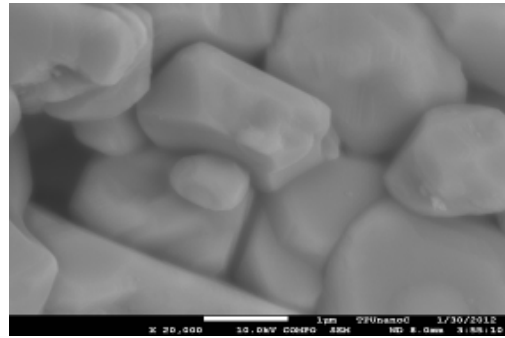
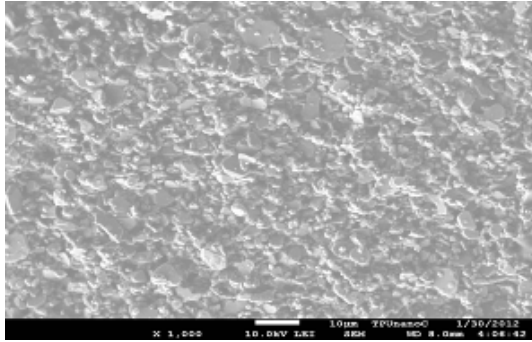


рис. 1. Микрофотография поверхности исходной керамики.

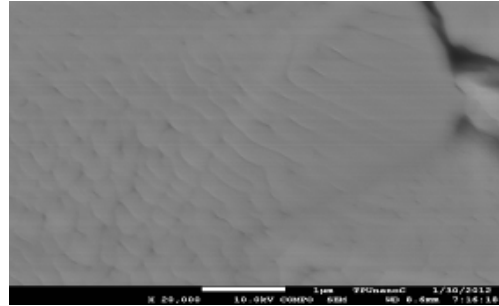
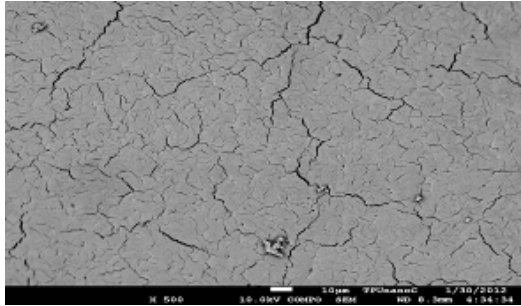


рис. 2. Микрофотография поверхности керамики, обработанной электронным пучком.

Таблица. Микротвердость поверхности керамики до и после обработки.

Исходная керамика, МПа.	4979	5664	7862	3864	6057	2473	<b>5149</b>
Обработанная керамика, МПа.	14587	14620	8996	8632	8250	8683	<b>10678</b>

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-08-00257-а и гранта Рособразования № 7.3101.2011.

Список публикаций:

- [1] V. P. Rotshtein and V. A. Shulov. *Surface Modification and Alloying of Aluminum and Titanium Alloys with Low-Energy, High-Current Electron Beams*. Hindawi Publishing Corporation Journal of Metallurgy Vol. 2011, Article ID 673685, 15 pages.
- [2] Kovivchak V.S., Panova T.K., Burlakov R.B., Michailov K.A. *Surface morphology of zinc after irradiation by high power ion beam* // Proc. VII Int. Conf. of modification of materials with particle beams and plasma flows. Tomsk. 2004. P. 201–202.
- [3] Бурдовичин В.А., Окс Е.М., Скробов Е.В., Юшков Ю.Г. Модификация поверхности керамики импульсным электронным пучком, генерируемым форвакуумным плазменным источником. *Перспективные материалы*. № 6. 2011. С. 77–82.
- [4] Ю.Г. Юшков, В.А. Бурдовичин А.В. Медовник, Е.М. Окс. Форвакуумный плазменный источник импульсных электронных пучков. *ПТЭ*, 2011, №2, с. 85–88.

## Свойства поверхностного сплава Zr-Ti, сформированного с помощью импульсного электронного пучка

**Яковлев Евгений Витальевич**

**Петров Всеволод Иванович**

*Институт сильноточной электроники СО РАН*

*Марков Алексей Борисович*

*[yakov\\_e@mail.ru](mailto:yakov_e@mail.ru)*

Титан и его сплавы, благодаря их малой массовой плотности и высокой коррозионной стойкости, широко применяются как конструкционные материалы для многочисленных приложений. Приложения эти связаны, в том числе, с использованием этих материалов в химически агрессивных средах. Однако, не везде применение титана и сплавов возможно, что объясняется недостаточно высоким уровнем прочностных свойств этих материалов. Еще одним недостатком, уже в медицинских приложениях, проявляющимся в процессе функционирования хирургических имплантатов, изготовленных из титановых сплавов, является относительно быстрая деградация тонкой пассивной пленки  $TiO_2$  (фреттинг-коррозия), что может приводить к опасному выходу токсичных металлических ионов в смежные ткани [1, 2]. Чтобы повысить прочностные свойства и

предупредить фреттинг-износ, на изделиях из титана и сплавов можно сформировать поверхностный сплав с цирконием. Цирконий в данном случае удобен тем, что он также как и титан является биосовместимым материалом, и, кроме того, два эти металла образует непрерывный ряд твердых растворов.

Процесс формирования поверхностного сплава заключается в том, что на подложку наносится пленка материала заданной толщины. После нанесения пленки образец облучается импульсным электронным пучком, что приводит к жидкофазному перемешиванию пленки с подложкой. Процессы нанесения пленки и сплавления могут циклически повторяться. Обе эти операции производятся в едином вакуумном цикле.

В качестве объектов исследования использовались образцы из титана толщиной 2 мм. Осаждение пленок и перемешивание систем пленка Zr-подложка Ti осуществлялась на установке «РИТМ-СП», которая позволяет получать электронный пучок диаметром до 10 см, длительностью импульса 2–4 мкс и плотностью энергии пучка до 10 Дж/см<sup>2</sup>. Осаждение осуществляли магнетронным методом путем распыления циркониевой мишени (цирконий йодидный, чистота 99,9%). Исследование физико-химического состояния поверхности осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа с EDX анализатором и оптического микроскопа.

Поверхностный сплав формировали путем чередования операции напыления нанопленки циркония на титановую подложку и облучения НСЭП полученной системы пленка-подложка. Толщины пленок, наносимых за одну операцию напыления, составляли от 50 до 500 нм. Суммарная толщина покрытия составляла 500 нм, ее набирали путем реализации разного количества циклов напыления пленки и ее сплавления.

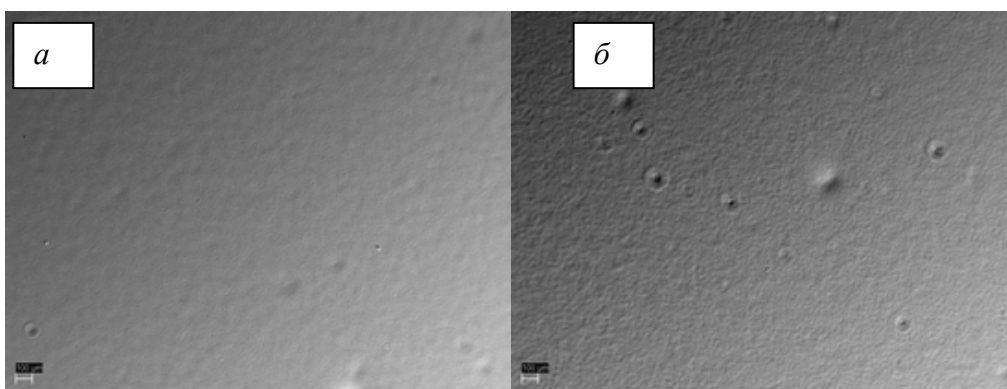


рис. 1. РЭМ изображения поверхности сплава Zr-Ti, сформированного путем напыления пленок толщиной 50 нм (а) и 500 нм (б)

При напылении пленок циркония толщиной 50 нм и количестве итераций напыления-сплавления, равном десяти, формируется достаточно гладкая беспористая и практически бескратерная поверхность (рис. 1а). При напылении пленки циркония толщиной 500 нм с однократным циклом напылением-сплавлением поверхность получается более шероховатой, с большим количеством кратеров, причем эти кратеры имеют большие размеры (рис. 1б). Этот результат находит вполне очевидное объяснение, связанное с тем, что при нанесении пленок циркония малой толщины и, соответственно, большом количестве итераций напыления-сплавления, должен получаться более однородный твердый раствор. Если наносится толстая пленка, то она хуже перемешивается с подложкой, в том числе из-за ограниченного времени существования на поверхности жидкой фазы.

Элементный анализ поверхностного сплава, сформированного путем напыления пленок толщиной 50 нм, показал, что в поверхностном слое сплава присутствуют три элемента – титан, цирконий и железо. Железо присутствует в качестве примеси. Средние концентрации элементов – 19 at.% Zr, 80 at.% Ti, 1 at.% Fe. Разброс концентрации для циркония составляет приблизительно  $\pm 10\%$ , для титана  $\pm 4\%$ . Таким образом, можно утверждать, что сформированный поверхностный сплав обладает достаточно высокой однородностью. В случае формирования поверхностного сплава напылением пленок толщиной 100, 250 и 500 нм поверхностный слой кроме Zr, Ti и Fe еще содержит достаточно большое количество кислорода, а разброс концентраций составляет величину  $\pm 20\%$ . То есть, с увеличением толщины напыляемой пленки циркония и уменьшением количества итераций напыления-сплавления, однородность поверхностного сплава уменьшается.

Измерения показали, что и электронно-пучковое облучение титана и формирование поверхностного сплава Zr-Ti приводит к увеличению микротвердости. Так, после облучения микротвердость титана увеличилась более, чем на 40% от 220 до 320 HV. Формирование поверхностного сплава приводит к еще более существенному росту микротвердости в интервале от 400 до 660 HV. Основной причиной существенного роста микротвердости титана являются измельчение зерен материала в результате сверхбыстрой закалки из расплава и твердорастворное упрочнение.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-01271-а.

Список публикаций:

[1] Steinemann S.G. // *Evaluation of biomaterials*. 1980. P.1.

[2] Blanco-Pinzon C., Liu Z., Voisey K., Bonilla F.A., Skeldon P. and Thompson G.E. // *Corros. Sci.* 2005. № 47 (5). P.1251.