

# НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Сборник научных статей



Минск 2013

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

# **НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2013

УДК 531.4:621.3

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

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

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси П.А. Витязь  
академик НАН Беларуси В.А. Лабунюв  
доктор физ.-мат. наук В.И. Прокошин  
канд. физ.-мат. наук В.С. Урбанювич

Рецензенты:

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

ISBN 978-985-6456-87-2

© Институт тепло- и массообмена  
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2013

---

УДК 621.763.893

**НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**

**П.А. Витязь<sup>1</sup>, Э.М. Шпилевский<sup>2</sup>,  
В.И. Жорник<sup>1</sup>, В.С. Урбанович<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь; [zhornik@inmash.bas-net.by](mailto:zhornik@inmash.bas-net.by)

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН  
Беларуси, Минск; [eshpilevsky@rambler.ru](mailto:eshpilevsky@rambler.ru)

<sup>3</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск;  
[urban@ifttp.bas-net.by](mailto:urban@ifttp.bas-net.by)

Обсуждены вопросы создания новых материалов с использованием наноуглеродных компонентов – фуллеренов, углеродных нанотрубок и наноалмазов, а так же последние достижения и проблемы в области создания, производства и применения наноструктурных углеродсодержащих материалов.

## **Введение**

Наноструктурное состояние материалов количественно и качественно изменяет их свойства по сравнению с традиционными материалами. Наноструктурные материалы имеют существенно отличающиеся от массивных образцов значения температуры плавления, предела растворимости компонентов (химических элементов), кинетических параметров процессов переноса зарядов и атомов. В наноструктурах реализуются несвойственные традиционным материалам структурные состояния (метастабильные фазы). Для наноструктур неприменима зонная теория твердого состояния. В настоящее время свойства наноструктур активно изучаются. Исследованию наноматериалов и разработке нанотехнологий посвящен ряд обзоров и монографий, например [1, 2]. Показано, что при уменьшении зерна изменяются электрические, механические, оптические, магнитные свойства материалов, происходят изменения температуры фазовых переходов, модулей упругости.

Наноструктурные материалы часто обладают необычным сочетанием свойств, что привлекает новых исследователей и обеспечивает интенсивное развитие этого направления [3, 4].

Новые подходы в разработке наноматериалов обеспечили исследования размерных эффектов, процессов молекулярной самоорганизации в сочетании с химическими реакциями, а также взаимодействий в ансамблях наночастиц.

В настоящей работе обсуждаются некоторые последние результаты в области создания новых материалов с участием фуллеренов, углеродных нанотрубок и наноалмазов, а также последние достижения и проблемы в области производства и применения наноструктурных материалов.

### **1. Материалы, содержащие фуллерены**

Исследованы механические и триботехнические свойства легированных фуллеренами металлов (Ti, Ni), оксидокерамики ( $Al_2O_3$ ) и полимеров (полистирола, полиэтилена высокого

давления). Легирование осуществлялось разными методами: испарением и совместной конденсацией в вакууме, электролитическим осаждением (ультразвуковое смешение раствора  $C_{60}$  в толуоле с электролитом, введение водорастворимого  $C_{60}(OH)_{24}$  в электролит), методом полива или пропитки раствором  $C_{60}$  в толуоле.

Показано, что системы никель-фуллерен и титан-фуллерен имеют высокую механическую прочность (7,1 ГПа для Ni и 8,9 ГПа для Ti), низкий коэффициент трения (0,11–0,17), нелинейно зависящий от концентрации, высокую электрическую проводимость ( $\rho = 30\text{--}50$  мкОм.см).

Высокие прочностные и триботехнические характеристики этих материалов объясняются несколькими причинами: а) наноразмерной структурой, б) образованием оксидов, в) образованием металл-фуллереновых комплексов, д) включением механизма качения наряду с механизмом скольжения. Высокие прочностные и триботехнические характеристики композитов Ti- $C_{60}$  и Ni- $C_{60}$  обеспечивают их преимущество в сравнении с чистыми металлами (титаном, никелем) и фуллеритом. Для чистого фуллерита при повышенных нагрузках режим скольжения переходит в режим резания.

Включение фуллеренов в керамику с концентрацией 0,15 мг/см<sup>2</sup> сопровождается уменьшением коэффициента трения в паре керамика-сталь в 1,5 раза, износа стали – в 8 раз и существенной интенсификацией стадии приработки. Наблюдается также значительное снижение износа стали (примерно в 8 раз при концентрации  $C_{60}$  0,15 мг/см<sup>2</sup> и в 3 раза – для 0,45 мг/см<sup>2</sup>). При этом среднее значение интенсивности изнашивания на установившейся стадии в первом случае составляет  $I = 2,0 \cdot 10^{-5}$  мг/м, во втором –  $3,7 \cdot 10^{-5}$  мг/м. Следует заметить, что при исследованных режимах испытаний износ оксидокерамики не зарегистрирован [5].

Сравнение прочностных характеристик покрытий с прочностными характеристиками человеческой кости

(прочность на растяжение 120–175 МПа, а модуль Юнга – 17–27 МПа), а также с характеристиками ряда керамических биоматериалов указывает на возможность использования Ti-C<sub>60</sub> покрытий при изготовлении эндопротезов. Апробация покрытий на конкретных изделиях показала для Ni-C<sub>60</sub> увеличение ресурса работы алмазного режущего диска на 20–25% (КБТМ-ОМО), а для покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C<sub>60</sub> пуансона пресс-формы пластмассовых изделий – в 14 раз (МЗХ «Атлант»).

Физико-механические свойства композитов, сформированных введением фуллеренов в полимерную матрицу, значительно отличаются от свойств исходных полимеров. Деформационно-прочностные характеристики наполненных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-механические свойства композита ПЭВД+C<sub>60</sub>**

Мас. доля C <sub>60</sub> , %	Предел упругости (растяжения) $\sigma_y$ , МПа	Прочность при разрыве, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение (предел упругости) $\varepsilon_y$ , %	Модуль упругости, E, МПа
0,0	5,2	8,8	4,1	131
0,01	7,4	10,1	5,0	147
0,05	6,6	10,6	4,1	166
0,10	5,2	9,0	3,6	147
0,25	6,0	9,4	5,6	113

Путем изменения состава композиционного материала на основе полимера и углеродных наночастиц можно управлять его свойствами. При этом все получаемые материалы имеют низкую плотность и повышенную температурную устойчивость.

Допирование полимерного материала фуллеренами и фуллереноподобными частицами приводит к значительному повышению прочности материала, снижению коэффициента трения, изменению упругих характеристик и других свойств

материала [6]. Свойства полимеров в большой степени зависят от долевого содержания фуллеренов. В области невысоких концентраций взаимодействие поверхности фуллеренов с полимерными молекулами приводит к повышению эффективной плотности полимера. Связи макромолекул с поверхностью частиц можно рассматривать как дополнительные узлы пространственной структуры. Наполнитель влияет на условия надмолекулярного структурообразования матрицы, изменяя состояние полимера на поверхности наполнителя. Кроме того, фуллереновые кластеры проявляют способность сами структурироваться в полимерной матрице.

Фуллерены при их введении в матрицы различных веществ вызывают существенные изменения их структуры и свойств. Во многих случаях фуллерены выступают не только как компоненты композиционных материалов, но и как реагенты химических реакций при получении новых веществ. Спектр применения фуллереносодержащих материалов широк – это уникальные покрытия (упрочняющие, антикоррозионные, антифрикционные, светозащитные), оптоэлектронные устройства (сенсоры, эмиттеры, фотоприемники, фоторезисторы, волноводы, нагревательные элементы), биомедицинские изделия (эндопротезы, контейнеры для адресной доставки лекарственных препаратов в организме, молекулярные фильтры, мембраны, лекарственные препараты).

## **2. Материалы, содержащие наноалмазы**

При модифицировании материалов и покрытий триботехнического назначения наноалмазами детонационного синтеза (алмазосодержащая шихта (АШ) или очищенный ультрадисперсный алмаз (УДА)) в той или иной степени могут реализовываться различные механизмы повышения их свойств. Частицы наноалмазов с их чрезвычайно высокой поверхностной энергией являются мощным структурообразователем, способным

оказывать влияние на процессы кристаллизации в направлении измельчения структуры. Диффузия углерода из добавки при формировании структурно-фазового состояния модифицированного материала или покрытия может быть направлена на повышение содержания твердых упрочняющих фаз (карбидов, твердых растворов углерода в металле). Содержащаяся в шихте АШ графитоподобная оболочка частиц и возможная частичная графитизация алмазного ядра в процессе формирования структуры могут вносить вклад в повышение содержания в модифицированном композите составляющих со слоистой структурой. Мелкодисперсные твердые частицы алмазосодержащей добавки в процессе формирования структуры модифицированного объемного материала или покрытия могут обеспечивать дисперсное упрочнение композиции [7].

Для эффективного проявления модифицирующего действия наноразмерной алмазно-графитовой добавки при формировании структуры объемного материала или покрытия необходимо осуществление ряда технологических приемов: предварительное диспергирование добавки для сохранения высоких структурообразующих свойств наноразмерных частиц; гомогенизация исходной порошковой шихты или технологической суспензии для обеспечения изотропности свойств модифицируемого материала (покрытия); установление температурно-временных параметров технологического процесса получения модифицированного материала (покрытия), обеспечивающих протекание процессов взаимодействия добавки с веществом матрицы модифицируемого материала или покрытия.

При спекании порошковых композиций введение в исходную шихту частиц наноалмаза способствует существенному изменению фазового состава спекаемого сплава и формированию более гомогенной и дисперсной его структуры. В модифицированных сплавах, содержащих карбидообразующие элементы, формируются твердые растворы и карбидные фазы.

Присутствие углерода наноразмерной добавки способно инициировать формирование в процессе спекания повышенного количества упрочняющих интерметаллических фаз. При жидкофазном спекании в процессе кристаллизации порошковых композиций, содержащих наноалмазы, нерастворившаяся часть наноразмерной добавки в виде углеродных дисперсий может выступать в качестве дополнительных центров кристаллизации, что способствует измельчению структуры. При этом для спекаемых сплавов, компоненты которых не образуют с углеродом фаз внедрения или химических соединений, введение наноалмазов повышает пористость спека и мало сказывается на повышении его твердости. Для сплавов, способных образовывать с углеродом твердые растворы или карбидные фазы, наноалмазы способствуют увеличению твердости спекаемых композитов при практически не изменяющейся пористости.

В частности, установлено, что для сплава WC-Cu-Co введение модификатора в виде алмазно-графитовой шихты АШ способствует повышению диффузионной активности спекаемой системы и изменению условий структурообразования сплава, что в результате приводит к значительному повышению содержания мелкодисперсного карбида  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6C$ ) и способствует исчезновению хрупкой метастабильной фазы  $M_6C$  ( $Co_2W_4C$ ). В модифицированном сплаве системы WC-Cu-Co в расплавленной эвтектике (Co+WC) наряду с нерастворенными частицами WC присутствуют дисперсии углерода, которые выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации и обуславливают измельчение формирующихся карбидных частиц (рис. 1).

В результате структура модифицированного сплава представляет собой крупные кристаллы карбида вольфрама, окруженные мелкими кристаллами WC в связке из твердого раствора кобальта в меди Cu(Co) с отдельными частицами карбидов  $Co_6W_6C$ .

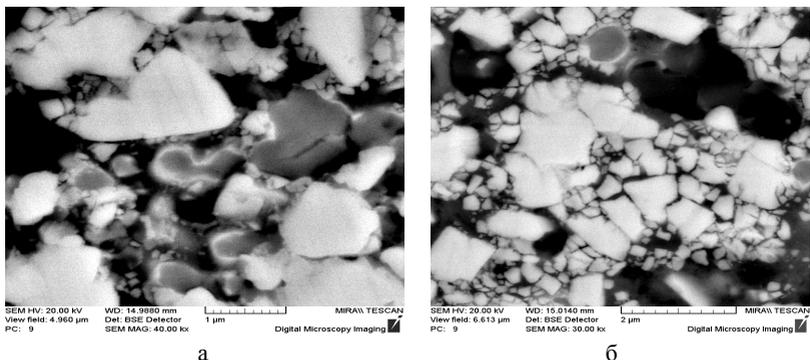
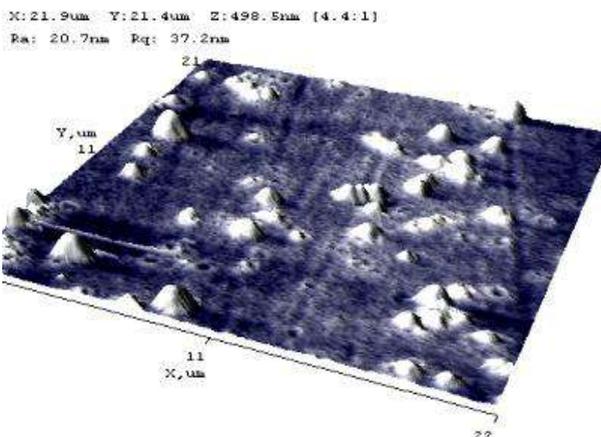


Рис. 1. Влияние добавки АШ на размер структурных составляющих сплава системы WC-Cu-Co: *a* – 0; *б* – 1,0 мас. %

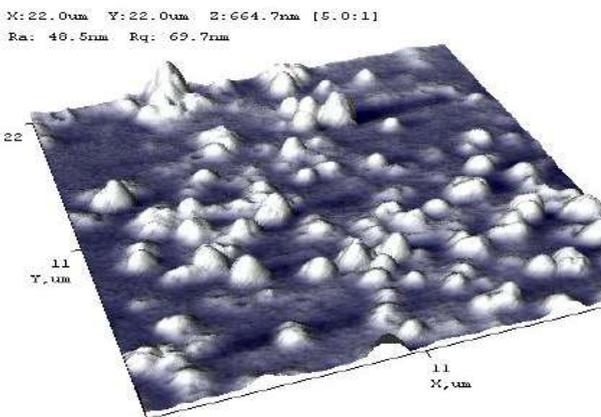
При оптимальном содержании добавки АШ коэффициент трения модифицированного сплава системы WC-Cu-Co снижается в 2,8–6,2 раза, а износостойкость возрастает в 3,8–8,8 раза при увеличении твердости на 15–25 % и прочностных характеристик при сжатии на 12–16 %.

Частицы наноалмаза, введенные в электролит для осаждения хромовых покрытий, позволяют значительно улучшить эксплуатационные свойства гальванопокрытий. Наночастицы, соосаждаясь с ионами хрома на поверхность подложки, выступают в роли дополнительных центров кристаллизации (рис. 2), что обеспечивает получение покрытий с мелкодисперсной структурой и высокими физико-механическими и триботехническими характеристиками

Применение наноразмерных добавок в электролитах для микроплазменной обработки интенсифицирует скорость кристаллизации продуктов микродугового воздействия на оксидируемой поверхности, существенно сокращая продолжительность микроплазменной обработки изделий при одновременном обеспечении повышенных физико-механических свойств оксидокерамических покрытий.



а



б

Рис. 2. 3D-изображение топографии различных электрохимических покрытий: а – хром; б – хром-УДА при  $C_a = 5,1$  г/л ( $t = 90$  с)

Частицы наноалмазов, введенные в состав смазочного материала, оказывают комплексное воздействие на трибосистему в процессе контактного взаимодействия, увеличивая ее долговечность за счет формирования разделительных слоев

повышенной нагрузочной способности, обеспечения стабильности реологических характеристик смазочного слоя в расширенном температурном диапазоне, а также модифицирования поверхностных слоев элементов пары трения путем уменьшения шероховатости поверхности и ее упрочнения. В частности, для получения пластичных смазочных материалов (ПСМ) с наноалмазами разработан новый технологический принцип формирования дисперсной фазы (ДФ), при котором частицы наноалмаза, выступая в качестве дополнительных центров кристаллизации, покрываются оболочкой структурированных солей высокомолекулярных кислот, и дальнейший рост волокон ДФ происходит от поверхности частиц добавки. Равномерно распределенные по объему ПСМ наноразмерные частицы модификатора закрепляются в волокнах, способствуя формированию более разветвленного каркаса ДФ (рис. 3), отличающегося повышенными прочностными и маслоудерживающими свойствами.

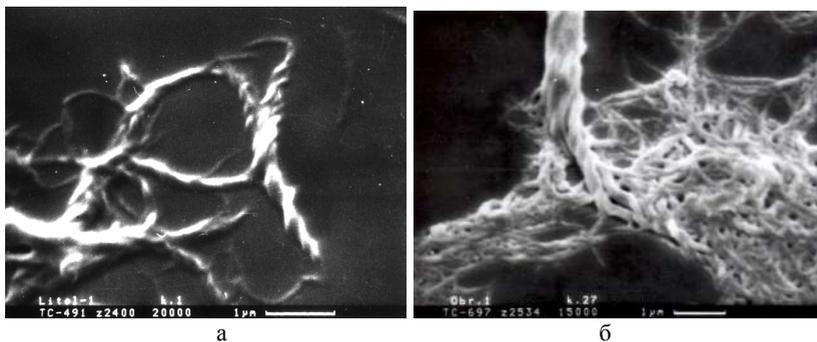


Рис. 3. Микроструктура дисперсной фазы пластичной смазки Литол-24 стандартного состава (а) и с добавкой АШ (б)

Разработана комплексная литиевая смазка ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом добавок для тяжелонагруженных узлов трения, характеризующаяся нагрузкой сваривания не ниже 5000 Н, температурой каплепадения не ниже 230 °С, коллоидной стабильностью 2–3 % и предназначенная для смазывания узлов

трения, работающих в условиях высоких нагрузок и вибраций (карьерная техника, железнодорожный транспорт, строительные дорожные машины, сельхозтехника), при высоких температурах (сталепрокатные станы, кузнечно-прессовое оборудование, теплоэнергетическое оборудование, вентиляторы печей, системы приточно-вытяжной вентиляции и др.).

### **3. Материалы, содержащие углеродные нанотрубки и фуллереновую сажу**

Кроме фуллеренов и наноалмазов в качестве модификаторов свойств различных материалов могут быть использованы и другие разновидности нанокремнезема, например углеродные нанотрубки, фуллереновая сажа или фуллереновая чернь [8, 9], являющиеся более дешевыми и менее дефицитными представителями наноструктурного углерода.

Исследованы свойства композитов на основе карбонильного Fe с размером частиц 200 мкм с добавками 3–10 мас. % многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и фуллереновой сажи, полученных спеканием под высоким давлением (4–5) ГПа при температурах до 1200 °С. Этот метод консолидации нанодисперсных порошковых материалов позволяет избежать интенсивной рекристаллизации, приводящей к росту зерна и снижению физико-механических свойств и сохранить наноструктуру исходных компонентов.

Получено необычное для Fe-C материала состояние, особенное по структуре и свойствам. Выявлено наличие в составе композитов рентгеноаморфной твердой фазы с высокой упругостью и микротвердостью от 10 до более 30 ГПа, состоящей только из углерода. На некоторых участках почти черного цвета микротвердость достигала 64 ГПа. При этом характерным являлось упругое восстановление отпечатков индентора без пластической деформации или при ее очень малой величине.

По фазовому составу, установленному на основе исследования методами рентгеновской дифракции и конверсионной мессбауэровской спектроскопии, наноккомпозит Fe-C представляет собой сложную смесь соединений – большого количества твердых растворов железа с углеродом, на части образцов – с тетрагональной решеткой мартенсита, карбидов железа и аморфного соединения железа с углеродом. Основа композита имеет нанокристаллическую структуру с размером нанокристаллитов – 10–40 нм и микротвердостью 5–11 ГПа.

Микроструктура железной матрицы в образцах с добавками МУНТ и фуллереновой сажи представлена на рис. 4.

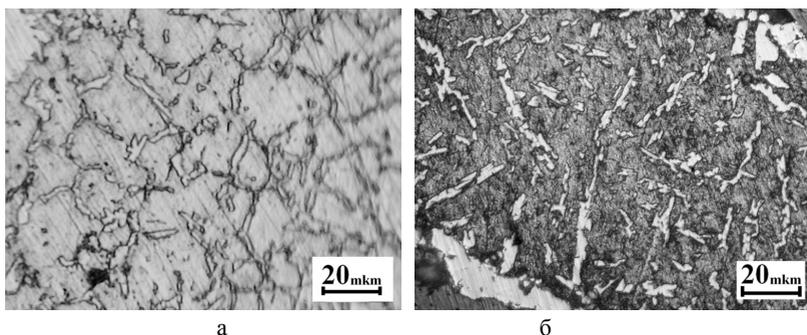


Рис. 4. Микроструктура железной матрицы в образцах разных партий изготовления: *а* – с выделениями карбидов только по границам зерен – шихта с МУНТ, давление 4 ГПа, мощность нагрева 2,5 кВт; *б* – с выделениями карбидов по границам и телу зерен – шихта с ФС, давление 5 ГПа, мощность нагрева 3 кВт.

В случае добавки углеродных микрочастиц размером 3–9 мкм основную часть структуры материала составляет дисперсная смесь частиц железа и углерода с микротвердостью 1,2–3 ГПа. При этом высокотвердая фаза не образуется.

Наноккомпозит более высокой твердости получен в системе С-Fe на основе наноуглерода с добавкой железа [10]. В качестве наноуглеродного компонента использовалась

экстрагированная фуллереновая сажа ( $C_{эфс}$ ) после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Содержание железа в исходной шихте составляло 10 мас. % Fe. Режимы спекания образцов нанокompозита при давлении 4 ГПа, их плотность и максимальная микротвердость сверхтвердой углеродной фазы приведены в табл. 2.

Таблица 2  
**Режимы спекания и свойства нанокompозита 90 %  $C_{эфс}$ –10 % Fe**

Температура спекания, °С	Время спекания, с	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Максимальная микротвердость (нагрузка), ГПа, вид рельефа серой углеродной фазы
1200	120	2,14	31,5 (1 Н), «зигзаг»
1500	120	2,18	81,1 (0,5 Н), «зигзаг»
1500	43	2,18	107 (5 Н), "зигзаг крапчатый"
1500	30	2,15	26,8 (0,25 Н) «зигзаг»

Микроструктура нанокompозита С-10% Fe представляет собой сплошную сверхтвердую углеродную фазу серого цвета с аморфной составляющей и нанокристаллитами различной морфологии и степени дисперсности (1,5–14,5 нм), а также содержит включения дисперсных частиц карбидов железа. Микротвердость включений сверхтвердой фазы – до 107 ГПа, фазы "основа" – до 21,6 ГПа. Полученный высокотвердый углеродный нанокompозит имеет малый удельный вес (2,14÷2,18 г/см<sup>3</sup>).

Поверхность излома связующей серой фазы "основа" (СЭМ) (рис. 5, а) почти гладкая, имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало".

Поверхность частиц сверхтвердой фазы с "глобулярным"

рельефом (рис. 5, б) состоит из более мелких "глобул", спаянных между собой (рис. 6, б). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом состоит из углерода – С (рис. 6, в).

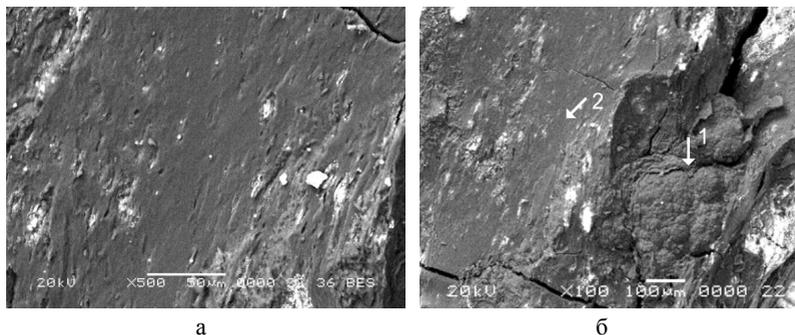


Рис. 5. Поверхность образца композита С-10%Fe в изломе (СЭМ): а, б (по стрелке 2) – серая фаза "основа", гладкая стеклообразная; б – сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом (по стрелке 1)

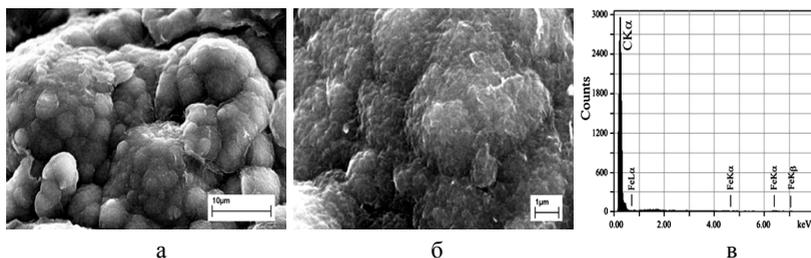


Рис. 6. Поверхность частицы сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом в изломе образца С-10%Fe, СЭМ (а, б), результаты EDX анализа (в) с площади изображения (а)

Твердость указанного нанокompозита является изотропной, т. е. одинаковой во всех направлениях. Полученный высокотвердый нанокompозит может быть использован в качестве износостойкого материала.

Таким образом, показано, что использование углеродных наноструктур в составе композитов позволяет создавать новые материалы с повышенными физико-механическими и физико-химическими свойствами.

## Литература

1. Пул Ч.(мл.), Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Витязь П.А., Свидунович Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов. Минск: Вышэйшая школа, 2010. – 302 с.
3. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen energy // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanostructures. II. Mathematics, Physics and Chemistry. NATO Science Series. Dordcht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers, 2010. Vol. 181. P. 21–36.
4. Хмыль А. А., Ланин В. Л., Шпилевский Э. М. Композиционные покрытия на основе проводящих металлов и углеродных кластеров для подвижных электрических контактов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. 2006. № 4. С. 74–79.
5. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Комарова В.И., Комаров А.И., Жорник В.И. Структура и трибологические свойства модифицированной фуллеренами оксидокерамики // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. – С 15–21.
6. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Нанотехнологии: наука и производство. 2009. № 2. – С.12–16.
7. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.]. Минск.: Беларус. навука, 2011. – 527 с.
8. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и углеродных добавок различной дисперсности / В.С. Урбанович, Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, В.И. Ойченко, А.А. Новакова // Нанотехнологии: наука и производство, 2009, № 2 (3). – С.72–76.
9. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис, В.С. Урбанович, В.М. Ойченко, А.П. Корженевский // Изв.

вузов. Сер. «Химия и химическая технология». 2010. Т. 53, вып. 10. – С. 90–100.

10. Влияние условий термобарической обработки наноуглерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В.С. Урбанович, Д.В. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидуневич, В.М. Ойченко, Л.В. Баран // Сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Троицк, Моск. обл., 25–28 сент. 2012 г. Троицк: Тривант, 2012. – С. 500–510.

## **NEW NANOSTRUCTURED CARBONACEOUS MATERIALS**

**<sup>1</sup>Vityaz P.A., <sup>2</sup>Shpilevski E.M., <sup>1</sup>Zhornik V.I., <sup>3</sup>Urbanovich V.S.**

<sup>1</sup>Joint Institute of Engineering, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus  
Minsk, Belarus

The creation of new nanostructured carbonaceous materials with fullerenes, carbon nanotubes and nanodiamonds, as well as recent advances and challenges in the development, production and application of nanostructured materials are discussed.

## **СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА (Au)Ag**

**А.В. Абакшонок<sup>1</sup>, А.Ю. Панарин<sup>2</sup>, В.Е. Агабеков<sup>1</sup>,  
С.Н. Терехов<sup>2</sup>, А.Н. Еремин<sup>1</sup>, Г.К. Жавнерко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск,  
Беларусь; yan47@mail.ru

<sup>2</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь; terekhov@imaph.bas-net.by

Разработан метод синтеза нанокompозита (Au)Ag, содержащего золотое ядро, покрытое серебром, пригодного для применения в технике резонансного светорассеяния, основанной на эффекте миграции энергии плазмонного резонанса.

Наночастицы (НЧ) благородных металлов находят применение в биомедицинских приложениях для определения разнообразных молекул [1]. Процесс анализа основан на регистрации смещения максимума плазмонного резонанса, изменения спектров резонансного рассеяния света в темнополовой микроскопии, а также появлению в спектрах «провалов» на длине волны, совпадающей с максимумом оптического поглощения исследуемого соединения (метод миграции энергии плазмонного резонанса – МЭПР). В последние годы уделяется внимание нанокompозитам со структурой ядро-оболочка, включающим два и более металлов. Формирование таких наноструктур осуществляют золь-гель методом путем одновременного или последовательного восстановления двух и более ионов металлов [2].

Композит (Au)Ag получали при ультразвуковом (УЗ) воздействии (Elmasonic S 30 Н, Германия) в течение 3–4 ч и изменения температуры среды в диапазоне 16–62 °С. Композит (Au)Ag формировали в два этапа: на первом синтезировали НЧ

золота, а на втором их покрывали серебром. НЧ золота синтезировали в водном растворе 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$  с 0,5 мМ цитратом натрия, обрабатывая его УЗ в течение 1 ч. Частицы имели размер, равный 11–17 нм. На рис. 1 приведен их спектр экстинкции (1).

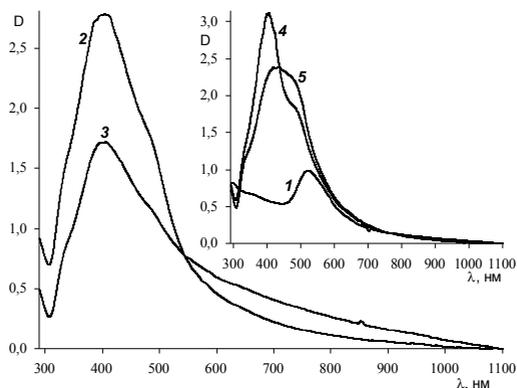


Рис. 1. Спектры экстинкции НЧ золота (1) и композита (Au)Ag (2–5). Среда синтеза серебряной оболочки включала НЧ золота, 1 – 0,3 мМ  $\text{AgNO}_3$ , 50 мМ глюкозы и 2–10 мМ  $\text{NaHCO}_3$ ; 3 – 0,02%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 4 – 1 мМ  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0,02%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5 – 1 мМ  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0,02%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 46 мМ  $\text{H}_2\text{O}_2$

Для формирования серебряной оболочки НЧ золота помещали в раствор, содержащий  $\text{AgNO}_3$ . Глюкозу и борогидрид натрия использовали в качестве восстановителей  $\text{AgNO}_3$ , а с помощью  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  создавали рН, оптимальное для восстановления  $\text{Ag(I)}$ . Воздействием ультразвука и постепенным увеличением температуры раствора в течение 3 ч обеспечивали эффективное образование композита (Au)Ag (рис. 1, спектры 2 и 3).

Пероксид водорода способен растворять свободные НЧ серебра, не оказывая влияния на золотые частицы. Поэтому при формировании серебряной оболочки в раствор добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$ , чтобы обеспечить оптимальные условия для формирования

серебряной оболочки вокруг НЧ золота. Композит (Au)Ag, полученный в среде с  $H_2O_2$ , характеризуется широким пиком плазмонного резонанса при 415–480 нм (рис. 1, ср. спектры 4 и 5). Коллоидный стабилизатор - цитрат натрия в концентрации  $>1$  мМ – препятствует формированию серебряной оболочки (Au)Ag, и снижает коллоидную стабильность золя.

При регистрации спектров резонансного светорассеяния использовали образцы композита (Au)Ag, диспергированного в водном растворе, а также иммобилизованного на стеклянную подложку. Для иммобилизации (Au)Ag покровное стекло сначала выдерживали в течение суток в 3 мМ (3-меркаптопропил)-триметоксисилане в изопропанол, затем на активированное стекло двукратно наносили по 20 мкл раствора. После выдерживания в течение 16–17 ч образцы промывали дистиллированной водой и этанолом.

Спектры резонансного светорассеяния НЧ (Au)Ag регистрировали на установке с непрерывной ксеноновой лампой в качестве источника возбуждающего света. Излучение, которое проходило через фильтр «желтое стекло» (ЖС-11), с помощью линз фокусировалось на образце. Рассеянный свет направлялся в световод и далее в спектограф, снабженный CCD-камерой и откалиброванный по длинам волн.

Спектры рассеяния коллоидных растворов НЧ регистрировали под углом  $90^\circ$  по отношению к возбуждающему свету. При этом учитывали, что спектры рассеяния могут претерпевать искажения за счет возможного спектрального поглощения концентрированных растворов металлических НЧ.

Как видно из рис. 2, широкий контур рассеяния (Au)Ag изменяется по мере разбавления его раствора. Так, относительная интенсивность коротковолновой компоненты, связанной с проявлением плазмонного резонанса серебряной оболочки, при переходе от спектра 1 к 5 постепенно возрастает, а ее максимум смещается к  $\sim 500$  нм, что является следствием сильного поглощения падающего и рассеянного излучения в

области 400–500 нм (спектр 1'). Однако при этом для сильно разбавленных растворов (рис. 2, спектры 3–5), оптическая плотность которых находится в пределах 0,15–0,03 единиц, спектры практически не отличаются друг от друга. Это позволяет проводить регистрацию спектров рассеяния с минимальным искажающим влиянием поглощающей среды, используя золи частиц с оптической плотностью  $<0,15$ . Следует отметить, что в этом случае сигнал рассеяния может оказаться недостаточно сильным. Поэтому необходима методика корректировки экспериментальных спектров резонансного светорассеяния растворов металлических частиц.

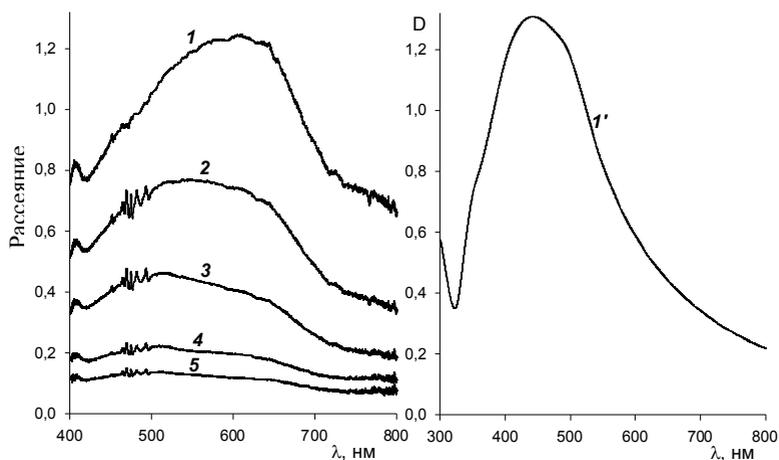


Рис. 2. Спектры экстинкции (1') и светорассеяния исходного (1) композита (Au)Ag и разведенного в 2 (2), 4 (3), 10 (4) и 20 (5) раз. Среда формирования серебряной оболочки включала НЧ золота; 0,3 мМ  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ; 0,02 %  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 50 мМ глюкозы; 50 мМ  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 0,3 мМ  $\text{AgNO}_3$

В случае композита (Au)Ag, иммобилизованного на стекле, искажающее влияние поглощающей среды на спектры рассеяния невелико и нет необходимости в их коррекции. Для этих образцов геометрию возбуждение/регистрация спектров подбирали таким образом, чтобы возбуждающее излучение не

попадало в световод (угол падения –  $90^\circ$ , регистрации –  $140^\circ$ ). Для получения максимального сигнала возбуждение осуществляли с одной стороны стеклянной подложки, а регистрацию рассеянного света – с другой.

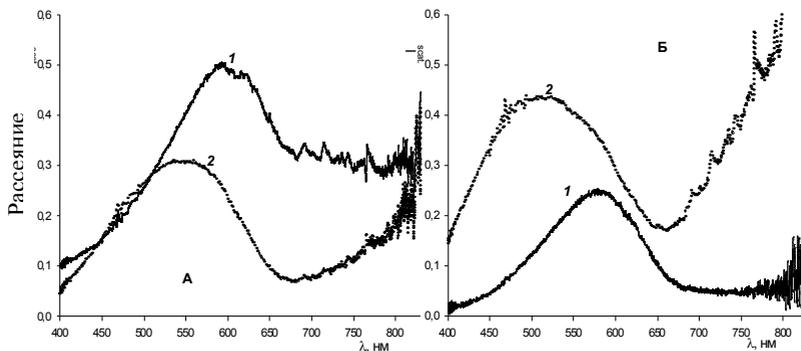


Рис. 3. Спектры резонансного рассеяния композита (Au)Ag, иммобилизованного на стекле. Композит (Au)Ag получен в растворе  $\text{NaHCO}_3$  с глюкозой (А) или борогидридом натрия (Б) без  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1) и в ее присутствии (2)

Наиболее интенсивными оказались спектры рассеяния образцов (Au)Ag, полученных в растворе  $\text{NaHCO}_3$  с использованием глюкозы и борогидрида натрия в качестве восстановителя  $\text{AgNO}_3$  (рис. 3А и Б, спектр 1).

Спектр рассеяния представляет собой широкий контур с максимумом при 550–600 нм и асимметричной ветвью с коротковолновой стороны относительно его длинноволновой части (рис. 3, спектры 1). Такая форма спектра, по-видимому, обусловлена рассеянием света в основном от золотого ядра композита (Au)Ag, покрытого не сплошной серебряной оболочкой, а кластерами серебра, отделенными друг от друга. Для композита (Au)Ag, синтезированного в присутствии пероксида водорода, характерен сдвиг максимума рассеяния в коротковолновую область спектра к 520–540 нм, то есть в сторону плазмонного резонанса серебра (рис. 3, спектр 2). Эти

данные указывают на способность пероксида водорода растворять частицы серебра, как в объеме, так и на поверхности зародышевого золота, способствуя формированию вокруг него серебряной оболочки, которая практически полностью покрывает золотое ядро.

Таким образом, можно целенаправленно смещать область проявления плазмонного резонанса композита (Au)Ag, изменяя условия и состав среды синтеза, добавляя в нее пероксид водорода.

*Работа выполнена в рамках программы ГПНИ «Конвергенция», задание 3.2.06.*

### **Литература**

1. Хлебцов Н.Г. Оптика и нанофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. 2008. Т. 38, № 6. С. 504–529.

2. Mallin M.P., Murphy C.J. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles // Nano Lett. 2002. Vol. 2, No. 11. P. 1235–1237.

## **SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF (Au)Ag NANOCOMPOSITE**

<sup>1</sup>Abakshonok A.V., <sup>2</sup>Panarin A.Yu., <sup>1</sup>Agabekov V.E.,

<sup>2</sup>Terekhov S.N., <sup>1</sup>Eryomin A.N., <sup>1</sup>Zhavnerko G.K.

<sup>1</sup>The Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus,  
Minsk, Belarus

<sup>2</sup>B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus,  
Minsk, Belarus

The way of synthesis of nanocomposite, containing gold core covered with silver, suitable for application in technique of resonant light scattering is developed.

## **ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОЙ ПЛЕНКИ НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА**

**А.В. Абакшонок<sup>1</sup>, А.Н. Еремин<sup>1</sup>, В.Е. Агабеков<sup>1</sup>,  
Х.А. Алмодарресие<sup>2</sup>, С.Н. Шахаб<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск,  
Беларусь; [yan47@mail.ru](mailto:yan47@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Проведено сравнение влияния компонентов композиции поливинилспиртовой (ПВС) пленки на синтез наночастиц золота (НЧЗ) и их воздействия на оптические свойства ПВС пленки.

Пленочные поляризаторы пропускающего, отражающего и пропускающе-отражающего типов используют в производстве жидкокристаллических устройств отображения информации, которые находят применение в приборостроении, медицинской технике, бытовой и промышленной электронике. Включение наночастиц серебра и золота в пленки повышает их термо- и фотостабильность [1–4]. Цель данной работы – определить влияние компонентов композиции поливинилспиртовой (ПВС) пленки на синтез наночастиц золота (НЧЗ) и их воздействие на оптические свойства ПВС пленки.

НЧЗ синтезировали в условиях 3–4 ч ультразвукового (УЗ) воздействия (УЗ ванна Elmasonic S 30 Н, Германия) и изменения температуры среды в диапазоне 18–65 °С. Композиция для приготовления ПВС пленки содержит 9,1 мас. % ПВС, 8,7 об. % этанола, 4 мас. %  $\text{H}_3\text{VO}_3$ , 3,4 об. % глицерина и  $(10–40) \cdot 10^{-3}$  мас. %. Конго красного (КК). Наночастицы золота можно включать в композицию, приготовив их заранее, или же синтезировать в процессе получения композиции. В этой связи

изучены особенности синтеза НЧЗ в присутствии компонентов поляризационной ПВС пленки.

При УЗ обработке в течение 3 ч водного раствора 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$  в отсутствие ПВС и при его содержании, равном 0,3 мас. %, НЧЗ не образуются. При концентрациях ПВС  $> 0,3$  мас. % содержание НЧЗ увеличивается прямо пропорционально его количеству в водном растворе  $\text{HAuCl}_4$ . В присутствии ПВС образуются моодисперсные частицы сферической формы (рис. 1, спектр 5; рис. 2, изобр. 1) и чем больше его концентрация, тем меньше размер НЧЗ. Так, средний размер НЧЗ, полученных в среде с 1,4 мас. % ПВС, равен 46–49 нм (рис. 2, изобр. 1), а с 4,8 мас. % полимера – примерно 4 нм.

Раствор КК в дистиллированной воде поглощает при 334 и 486 нм (рис. 1, спектр 1). Отношение интенсивности длинноволнового максимума к коротковолновому равно 1,25, а в растворе КК с  $\text{HAuCl}_4$  оно составляет 0,48.

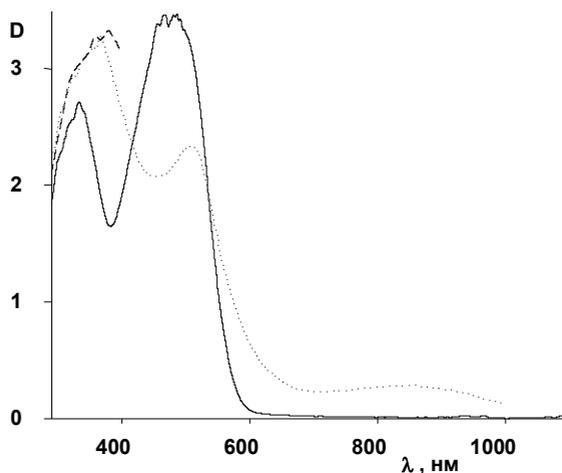


Рис. 1. Спектры поглощения 0,1 мМ КК (1) и НЧЗ, синтезированных в растворах: 2 – 0,2 мМ КК, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ ; 3 – 0,2 мМ КК, 1,4 мас. % ПВС, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ ; 4 – 0,2 мМ КК, 4,6 мас. % ПВС, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ ; 5 – 1,9 мас. % ПВС, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ ; 6 – 4,3 мас. % ПВС, 4,0 об. % глицерина, 0,6 мМ  $\text{HAuCl}_4$ ; 7 – 10 об. % этанола, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$

Кроме того, в присутствии  $\text{HAuCl}_4$  максимумы поглощения сдвигаются в длинноволновую область спектра (рис. 1, спектр 2). Это указывает на участие КК в процессе получения НЧЗ, размер которых зависит от концентрации КК: в присутствии 0,1 мМ азокрасителя формируются НЧЗ со средним диаметром 9 нм, а в случае 0,2 мМ КК – 3 нм.

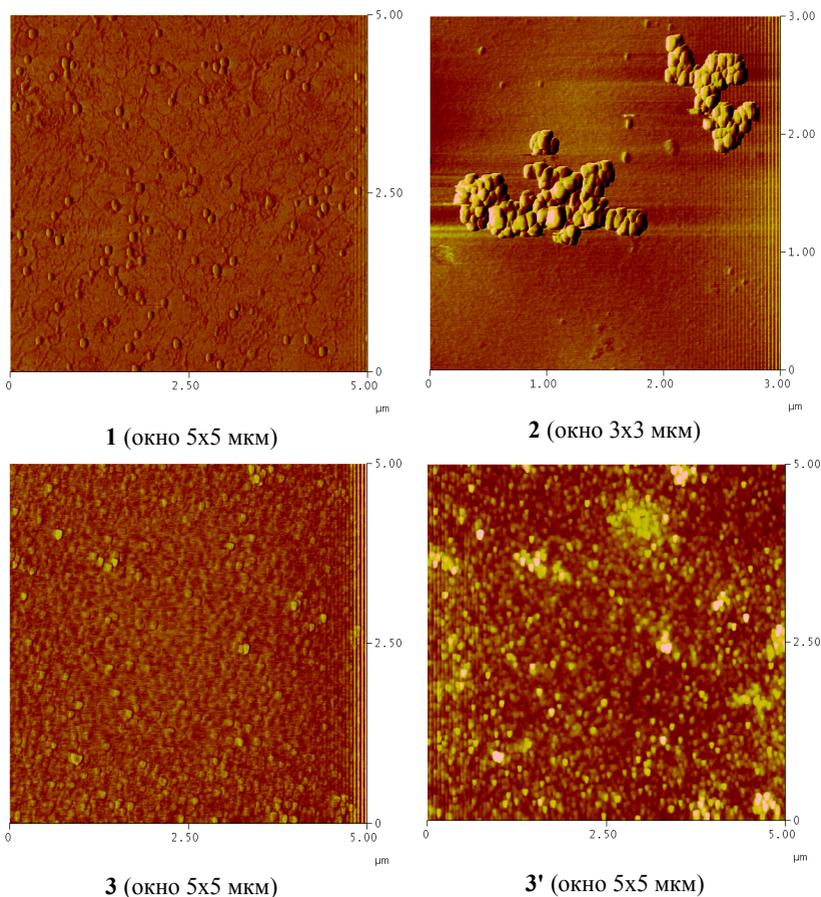


Рис. 2. АСМ-изображения, полученные в режиме «высота» (1-3) и «трение» (3'), НЧЗ, синтезированных в растворах: **1** – 1,4 мас. % ПВС, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , **2** – 10 об. % этанол, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , **3** и **3'** – 1,4 мас. % ПВС, 0,2 мМ КК, 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$

В случае если водный раствор содержит 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , 0,2 мМ КК и 0,5–4,6 мас. % ПВС, интенсивность поглощения НЧЗ в области 500 нм увеличивается в 1,1–1,6 раза, а в отсутствие азокрасителя ПВС при меньших концентрациях (0,6–1,9 мас. %) вызывает большие изменения интенсивности плазмонного резонанса частиц (рис. 1, спектр 5). Поливинилспиртовая пленка способствует синтезу НЧЗ меньшего размера в присутствии азокрасителя. Так, в растворе с 0,1 мМ КК средний размер частиц составляет 9 нм, а с добавкой ПВС (1,4 мас. %) – 6 нм. При концентрации ПВС, равной 2,0–4,6 мас. %, выход НЧЗ уменьшается, поэтому их синтез наиболее эффективен в среде с 0,2 мМ КК и 1,4 мас. % ПВС (рис. 1, спектры 3 и 4, рис. 2 изобр. 3 и 3').

При УЗ обработке в течение 4 ч водного раствора, содержащего 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , 0,3 мМ КК и 1,4 масс.% ПВС, поглощение при 486 нм, присущее КК, не наблюдается, что обусловлено окислением азокрасителя. Однако КК сохраняет свой пик поглощения при 486 нм, если его внести в золь заранее приготовленных частиц. Отметим, что НЧЗ, синтезированные с КК, отличаются меньшим размером (~6 нм) и большей полидисперсностью, чем частицы, полученные без азокрасителя.

При УЗ воздействии на раствор 0,3 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , содержащий 7,3 об. % этанола, формируются НЧЗ со средним диаметром 136 нм. Если в этот раствор добавить ПВС (1,4 мас. %), то образуются НЧЗ с размером около 3 нм. Раствор КК является более эффективным восстановителем  $\text{Au(III)}$ , чем этанол. Об этом свидетельствует разница интенсивности поглощения НЧЗ, полученных в присутствии КК и этанола (рис. 1, спектры 2 и 7).

Влияние глицерина на синтез НЧЗ изучали в растворе, содержащем 0,5–4,0 об. % глицерина, 4,3 мас. % ПВС и 0,6 мМ  $\text{HAuCl}_4$ . Увеличение концентрации глицерина до 2 об. % приводит к уменьшению размера НЧЗ. В отсутствие этого

полиола они имеют средний диаметр, равный ~15 нм, а в среде с 2 об.% глицерина – 4 нм. Дальнейшее увеличение содержания глицерина в системе до 4 об. % не влияет на размер образующихся НЧЗ. Следует отметить, что глицерин в среде синтеза НЧЗ, содержащей ПВС, ускоряет образование частиц, но незначительно увеличивает их выход. В среде, содержащей глицерин (3,5 об. %) и этанол (10 об. %), формируются НЧЗ меньшего размера (15 нм).

Синтез НЧЗ в присутствии борной кислоты (3–20 мМ) изучали в водном растворе, содержащем ПВС (4,8 мас. %) и 0,6 мМ  $\text{HAuCl}_4$ . Добавка  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ускоряет формирование НЧЗ, но практически не влияет на интенсивность плазмонного резонанса (98–106 %) и на размер частиц (4–9 нм).

В водном растворе, включающем 4,8 мас. % ПВС и разные концентрации  $\text{HAuCl}_4$  (0,1–0,9 мМ), наблюдается пропорциональное увеличение поглощения НЧЗ. Это свидетельствует о том, что выход НЧЗ повышается с ростом содержания  $\text{HAuCl}_4$ . Однако при больших концентрациях  $\text{HAuCl}_4$  (0,9–1,5 мМ) поглощение частиц мало изменяется, но увеличивается их размер от 11 до 29 нм. Если в водном растворе, содержащем 4,8 масс.% ПВС и 0,1–1,5 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , присутствует КК (0,2 мМ), то также наблюдается увеличение размера НЧЗ с ростом содержания  $\text{HAuCl}_4$ . Кроме того, КК уменьшает в ~2,4 раза выход НЧЗ.

Водный раствор, содержащий 0,2 мМ КК, 4,8 масс.% ПВС и 0,1 мМ  $\text{HAuCl}_4$ , поглощает при 484 нм, что обусловлено азокрасителем. Однако при большем содержании  $\text{HAuCl}_4$  (0,3 мМ) пик поглощения в этой области спектра отсутствует. Повидимому, при соотношении количеств  $\text{HAuCl}_4/\text{КК}$ , равном 1,5, расходуется практически весь азокраситель, присутствующий в среде синтеза НЧЗ.

Добавление аликвот КК в раствор НЧЗ или же наоборот, сопровождается ростом интенсивности поглощения при 313–322, 477–506 нм и в области плеча при 604–635 нм. Эти

данные указывают на то, что КК «связывается» с НЧЗ и этот процесс не сопровождается деструкцией азокрасителя. Кроме того, рост поглощения при 604–635 нм свидетельствует об ассоциации НЧЗ в присутствии КК, что приводит к увеличению образования больших по размеру частиц. Присутствие в растворе НЧЗ борной кислоты и ПВС, препятствует связыванию КК с частицами, в то время как этанол и глицерин не мешают их взаимодействию.

НЧЗ, предназначенные для включения в поляризационную пленку, были приготовлены в водном растворе, включающем 4,81 мас. % ПВС, 0,6 мМ  $\text{HAuCl}_4$  и борную кислоту. Затем золь золота был добавлен в композицию, предназначенную для формирования ПВС пленки. Пленки как с НЧЗ, так и без них не различались по поглощению света, светопропусканию и эффекту поляризации. Таким образом, НЧЗ можно использовать в качестве наполнителя поляризационной пленки без изменения ее оптических характеристик.

### **Литература**

1. Mbhele Z.H., Salemane M.G., van Sittert C.G.C.E. et. al. Fabrication and Characterization of Silver–Polyvinyl Alcohol Nanocomposites // Chem. Mater. 2003. Vol. 15, No 26. P. 5019–5024.
2. Porel S., Singh S., Harsha S.S. et. al. Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting // Chem. Mater. 2005. Vol. 17, No. 1. P. 9–12.
3. Sun C., Qu R., Ji C. et. al. Preparation and property of polyvinyl alcohol-based film embedded with gold nanoparticles // J. Nanopart. Res. 2009. Vol. 11, No. 4. P. 1005–1010.
4. Agabekov V., Ivanova N., Dlugunovich V. et. al. Optical Properties of Polyvinyl Alcohol Films Modified with Silver Nanoparticles // J. Nanomaterials. 2012. Article ID 206384. 5 P.

**INFLUENCE OF COMPONENTS OF POLARIZING  
POLYVINYL ALCOHOL FILM ON SYNTHESIS  
OF GOLD NANOPARTICLES**

**<sup>1</sup>Abakshonok A.V., <sup>1</sup>Eryomin A.N., <sup>1</sup>Agabekov V.E.,**

**<sup>2</sup>Almodarresiyeh H.A., <sup>2</sup>Shahab S.N.**

<sup>1</sup>The Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus,  
Minsk, Belarus

<sup>2</sup>The Institute of Physical Organic Chemistry of NAS of Belarus,  
Minsk, Belarus

Influence of components of a composition of polyvinyl alcohol (PVA) film on synthesis of gold nanoparticles and their influence on optical properties of PVA film are compared.

## **ДИНАМИКА СТРУКТУРИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ**

**Г.С. Бокун, В.С. Вихренко, Р.Н. Ласовский**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь; [vvikre@mail.ru](mailto:vvikre@mail.ru)

Рассмотрено решение замкнутой системы дифференциально-разностных уравнений, описывающих эволюцию поля концентрации решеточной системы. Изучен процесс наноструктуризации при инициировании фазового расслоения температурными и энергетическими возмущениями. Исследована структуризация в трехмерных решеточных системах. Отмечена устойчивость наноструктурированного состояния.

Известно, что при переходе от макро- к микроструктурам, размер которых определяется нанометровым масштабом, свойства вещества могут изменяться коренным образом. Так, например, отмечается сильная зависимость диффузионных характеристик от величины зерна в наноструктуре [1]. В целом переход в наноструктурированное состояние определяет коренную перестройку материала не только в масштабном отношении, но и прежде всего в свойствах элементов, его образующих, характере их взаимодействия и т. д. При этом свойства наноструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации и самоорганизации в нанокластерную структуру. Поэтому представляет интерес выяснение условий, при которых возможно формирование наноструктурного состояния, а также динамика процесса наноструктуризации.

Согласно положениям термодинамики, любая система стремится к некоторому гомогенному или гетерогенному конечному равновесному состоянию. В случае наноструктур

может возникнуть метастабильное равновесное состояние, соответствующее локальному минимуму термодинамического потенциала, и поэтому устойчивое при относительно небольших внешних температурно-силовых воздействиях. Определение условий формирования наноструктурного состояния, отвечающего метастабильному состоянию, представляет особый интерес.

Фазовые переходы первого рода в термодинамически метастабильной фазе приводят к процессу нуклеации [2] и могут быть использованы для создания наноструктурных материалов [3]. Интеркаляционные соединения представляют собой примеры систем, в которых процессы нуклеации могут привести к наноструктурным состояниям. Решеточная модель может успешно использоваться при изучении интеркаляционных соединений.

Ранее было показано, что в случае начальной пространственной неоднородности в метастабильных решеточных системах наблюдается наноструктуризация поля концентрации [4]. В данной работе анализируется возможность получения структурированных состояний с помощью энергетических или температурных возмущений. Кроме того, изучена эволюция распределения концентрации при нарушении симметрии в однородной метастабильной двумерно-пространственно неоднородной решеточной системе.

Эволюция поля концентраций  $\rho_i$  в системе исследовалась с помощью уравнения баланса числа частиц

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\sum_{j=1}^z I_{ij}, \quad (1)$$

где средний поток числа частиц через границу ячеек  $i$  и  $j$

$$I_{ij} = w_0 \left[ \exp(\beta\mu_i) - \exp(\beta\mu_j) \right] F(0_i, 0_j), \quad (2)$$

$\beta = 1/k_B T$  – обратная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура системы,  $\mu_i$  – химический потенциал в  $i$ -м узле.

Интенсивность термоактивированных перескоков частиц при предельно низких концентрациях определяется выражением

$$w_0 = v_0 \exp(-\beta u_0), \quad (3)$$

где  $u_0$  – разность энергий потенциального рельефа несущей системы в точке перевала между узлами и в узле решетки,

Для расчета корреляционных функций и химических потенциалов, т. е. замыкания выражения (1), применялось квазихимическое приближение для неравновесных состояний [4]. Вероятность двум соседним узлам быть вакантными (корреляционная функция) определяется выражением [4]

$$F(0_i, 0_j) = \rho_{0i} \rho_{0j} / K_{ij}, \quad (4)$$

где  $\rho_{0i}$  – концентрация вакансий в  $i$ -м узле,

$$K_{ij} = \rho_{0j} + \rho_{1j} / \eta_{ij}, \quad (5)$$

$\rho_{1i}$  – концентрация частиц в  $i$ -м узле, а  $\eta_{ij}$  определяется как положительный корень квадратного уравнения

$$\eta_{ij}^2 + \eta_{ij} \frac{\rho_{1j} - \rho_{0i} - W(\rho_{1i} - \rho_{1j})}{\rho_{0j}} - \frac{W_i \rho_{1j}}{\rho_{0j}} = 0, \quad (6)$$

где  $W_i = \exp(-\beta J_{ij})$ ,  $J_{ij}$  – энергия взаимодействия частиц, расположенных в узлах  $i$  и  $j$ .

Химический потенциал в произвольном узле  $i$  определяется выражением

$$\exp(\beta \mu_i) = (\rho_{1i} / \rho_{0i}) / \prod_{j \neq i}^Z \eta_{ji}. \quad (7)$$

Для интегрирования уравнения (1) разработан специальный алгоритм, позволяющий исследовать кинетику поля концентрации в различных случаях. Суть алгоритма состоит в том, что задается начальное распределение плотности частиц  $\rho_{1i}$ , соответствующее поставленной задаче. Затем с помощью уравнений (5) и (6) определяется корреляционные коэффициенты  $K_{ij}$  и посредством уравнения (4) бинарная функция распределения  $F(0_i, 0_j)$ , а с помощью (7) вычисляется химический потенциал в произвольном узле  $i$ .

Далее рассчитывается поток (2) между узлами, и с его

помощью определяется изменение концентрации  $\Delta\rho_i$  в  $i$ -м узле на задаваемом приращении времени  $\Delta t$ . Это изменение концентрации позволяет определить текущее распределение профиля плотности, после чего процедура повторяется для определения поля плотности и химического потенциала на следующем шаге по времени.

Для контроля правильности работы алгоритма используется требование постоянства числа частиц в целом по системе на каждом временном шаге. Это в свою очередь позволяет контролировать сходимость метода к искомому решению.

Исследовалось изменение профилей поля концентрации с течением времени при условии, что в начальный момент концентрация частиц во всей системе была постоянной и соответствовала метастабильному состоянию (значение концентрации находилось между равновесными значениями концентрации конденсированной и разреженной фаз). При таком равномерном распределении концентрации потоки числа частиц (2) через границу любых ячеек системы оказываются равными нулю. Поэтому инициализация эволюционного процесса обеспечивалась температурным возмущением. Производилось «охлаждение» центрального слоя (его температура принималась равной  $0,9T_c$ ) в течение 2000 шагов алгоритма (рис. 1). Этого времени достаточно для формирования центральной области с концентрацией конденсированной фазы, которая необходима для появления градиента концентрации и соответственно потоков числа частиц. В дальнейшем температура во всей системе принималась одинаковой, соответствующей температуре моделирования.

В другом случае для выведения системы из состояния равновесия энергия взаимодействия частиц, находящихся в центральном слое, с ближайшими соседями на протяжении некоторого времени принималась в 1,05 раза больше энергии взаимодействия между частицами в остальных слоях (рис. 2). Это условие имитирует уменьшение глубины потенциальных ям несущей подсистемы по центру решеточной системы.

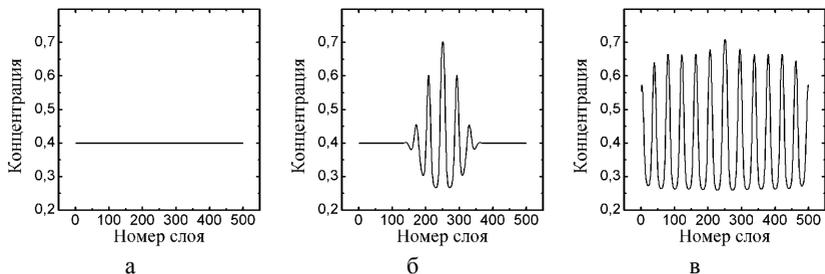


Рис. 1. Наноструктуризация при «охлаждении» центральной части. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 0; б –  $1,5 \cdot 10^5$ ; в –  $5 \cdot 10^5$

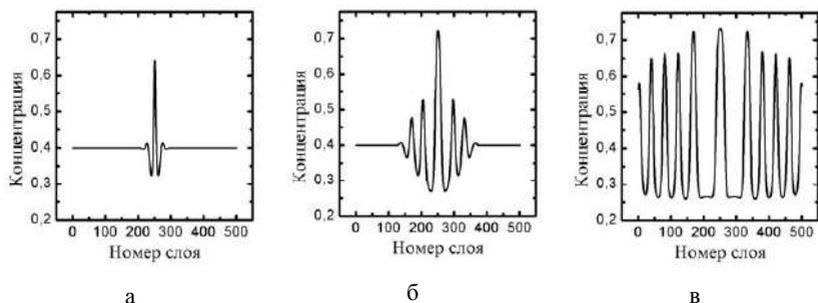


Рис. 2. Наноструктуризация решеточной системы с различной глубиной потенциальных ям несущей подсистемы. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а –  $10^4$ ; б –  $5 \cdot 10^4$ ; в –  $5 \cdot 10^5$

Из решения уравнений эволюции следует, что в решеточной системе с температурной или энергетической неоднородностью, как и в случае задания начальной пространственной неоднородности [4], наблюдается наноразмерное чередование областей низкой и высокой концентрации частиц, причем ширина этих областей практически одинакова.

На рис. 3 показана кинетика концентрационного поля размером  $500 \times 500$  ячеек в трехмерной системе с двумерной неоднородностью, в которой начальное распределение имеет

ступенчатую «затравку» в центре. Неоднородность концентрации задавалась в двух измерениях и в вертикальном направлении удерживалась постоянной. В горизонтальной плоскости использовались периодические граничные условия.

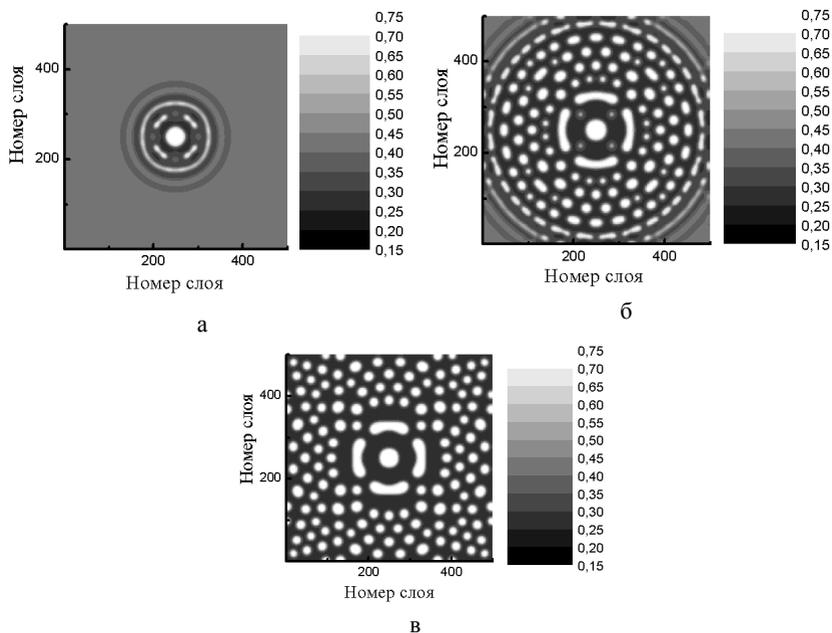


Рис. 3. Наноструктуризация системы размером 500x500 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а –  $10^5$ ; б –  $2,8 \cdot 10^5$ ; в –  $10^6$

На ранних временах, пока фазовые преобразования не достигают границ системы, распределение концентрации имеет четко выраженную цилиндрическую симметрию с элементами квадратной симметрии, которая является результатом кубической структуры решетки. На более поздних временах конечное состояние соответствует хорошо выраженной симметрии с осью четвертого порядка с некоторыми элементами цилиндрической симметрии. Для типичного времени оседлой жизни частицы  $\tau = 1$  нс скорость распространения неоднородности составляет около

0,3 нм/нс = 0,3 м/с.

Полученные наноструктурированные состояния оказались устойчивыми по отношению к возмущениям разного рода.

### **Литература**

1. Колобова Ю. Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю. Р. Колобова, Р. З. Валиева Новосибирск: Наука, 2000.– 231 с.

2. Gunton J. D. Homogeneous Nucleation / J. D. Gunton // J. Stat. Phys. 1999. Vol. 95. P. 903–923.

3. Wang C. X. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale / C. X. Wang, G. W. Yang // Mater. Sci. Eng. R. 2005. Vol. 49. P. 157–202.

4. Lasovsky R. N. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko // Solid State Ionics. 2011. Vol. 188. P.15–20.

### **DYNAMICS OF METASTABLE STATES OF LATTICE SYSTEMS**

**Bokun G.S., Vikhrenko V.S., Lasovsky R.N.**

Belarusian State Technological University,

Minsk, Belarus

The closed system of differential-difference equations for the particle concentration distribution evolution is considered. The concentration field nanostructuring in thermodynamically metastable lattice systems induced by temperature and energy perturbations is studied. The structuring in three-dimensional lattice systems is investigated. The stability of nanostructured states is noted.

## **КИНЕТИКА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОСТРУКТУРАХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ**

**М.А. Драпиковский<sup>1</sup>, М.А. Заболотный<sup>1</sup>, Ю.М. Барабаш<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Киев, Украина;

[drapikovskiyi.maksym@gmail.com](mailto:drapikovskiyi.maksym@gmail.com), [zabolotny@univ.kiev.ua](mailto:zabolotny@univ.kiev.ua)

<sup>2</sup> Институт физики НАНУ, Киев, Украина;

[ybar@ukr.net](mailto:ybar@ukr.net)

Высокая эффективность реакций фотостимулированного переноса электрона в биологических системах, в том числе в структуре реакционных центров, привлекает внимание многих исследователей. Анализ основных факторов, определяющих скорость таких реакций, важен как в фундаментальном плане, так и с точки зрения создания искусственных систем накопления и преобразования энергии.

Пурпурные бактерии являются едва ли не единственными живыми микроорганизмами, кроме растительных, которые способны усваивать световую энергию и превращать ее в другие виды энергии, сохранять и передавать ее на довольно большие расстояния практически без потерь. Пурпурные бактерии исследуются более 40 лет. Они определяют процессы фотосинтеза во всех биоструктурах; позволяют обеспечить разделение фотогенерированных пар носителей зарядов с вероятностью близкой к 1, поэтому их используют в солнечных батареях и наноэлектронике [1,2]. Определяющими в каскаде бактериальных фотосинтетических процессов являются первичные процессы: поглощение кванта света, миграция энергии в светосборном комплексе, разделение зарядов в

фотореакционном центре, электронный транспорт, сопряженный с ним перенос протонов и других ионов через мембрану.

Реакционный центр (РЦ) представляет собой белок, состоящий из трех полипептидных цепей, и имеет в своем составе ряд пигментов типа хлорофилла. При возбуждении квантом света димера бактериохлорофилла электрон переносится с его возбужденного уровня последовательно на мономер бактериохлорофилла, феофетин и первичный акцептор – хинон, оказываясь таким образом за время около 200 пс на противоположной стороне мембраны. В результате с высоким квантовым выходом осуществляется трансмембранный перенос электронов с повышением их потенциала, который превращается в дальнейшем в химическую энергию.

Задача фотосинтетического РЦ – переносить фотовозбужденные электроны на другую сторону мембраны и тем самым создавать тот электрический потенциал, на котором работает фотосинтез.

**Полученные результаты и обсуждение.** В работе использовались изолированные белково-пигментные комплексы РЦ, выделенные на кафедре биофизики Московского государственного университета с фотосинтетических мембран клеток *Rhodobacter sphaeroides* с помощью детергентов двух типов (холато натрия и Тритон 100). Для обеспечения долговременной стабильности параметров РЦ использовался водный раствор 0,01 М натрий-фосфатного буфера с рН 7,2 и добавкой 0,05 % детергента. Измерительная кювета имела размеры 30×50×25 мм при толщине стенок 1 мм.

Исследовался электронный транспорт при фотовозбуждении и релаксации РЦ фотосинтетических бактерий при различных режимах фотоактивации образца: 1) при одинаковой продолжительности (90 с), но дискретно переменной интенсивности фотовозбуждения (от 0,2 до 6,2 мВт/см<sup>2</sup>); 2) при заданной интенсивности фотовозбуждающего

света ( $I = 6,2 \text{ мВт/см}^2$ ) с различным временем фотоактивации – от 10 до 100 с. Были получены результаты изменения поглощения растворов со временем при освещении.

Процедура фитирования происходит следующим образом. Показатель  $k_1$  подбирается в пределах от 0 до  $\infty$  таким образом, чтобы среднеквадратическое отклонение фитирующей кривой от экспериментальной было минимальным. Соответствующим образом определяется значение весового предэкспоненциального множителя. Найденные значения фиксируются, и проводится процедура нахождения показателей второй экспоненты. В свою очередь результаты фитирования для двух экспонент используются для следующей экспоненты. Процедура заканчивается, когда на очередном шаге отклонение больше минимального [3].

Программа, написанная для выполнения этой процедуры, сама определяет количество экспонент. В нашем случае использовались 3 экспоненты.

При увеличении интенсивности освещения восстановление идет медленнее, что может свидетельствовать о влиянии эффектов поляризации на процессы электронного внутримолекулярного транспорта.

Результаты, полученные для различных значений экспозиции, были обработаны по специальной процедуре фитирования. Коэффициент оптического поглощения можно разложить на определенное количество экспонент по формуле

$$A = \sum_{i=1}^n A_i e^{-k_i t},$$

где  $A_i$  – весовой множитель,  $k_i$  – характерный показатель экспоненты в  $\text{с}^{-1}$ .

Из анализа релаксационной кривой можно оценить изменение структуры параметра, который для данного объекта является разностью энергетических уровней. Так как электрон попадает на бактериофеофетин, а затем за  $10^{-10}$  с – на хинон, а медленная компонента, как правило, составляет 1–100 с, то она

характеризует время перехода электрона с хинона назад. Это время определяется разностью уровней между  $Q_a - Q_b$  и заброс электрона осуществляется термореактивным процессом. Это происходит потому, что работа выполняется с фотосинтетическими центрами, полученными из нативных (живых) клеток в процессе их детрагирования. В нативном состоянии электрон поступает из цитохрома. Эта особенность несколько упрощает схему исследования и исключает необходимость исследования других процессов электронного взаимодействия.

Деформация протеина рассматривается как изменение разности энергетических уровней между  $Q_a - Q_b$ . Этой величине приписывается роль структурной переменной. При проведении исследований была подтверждена зависимость плотности оптического поглощения от времени экспонирования и интенсивности возбуждающего света. Медленная динамика изменения поглощения раствора при его освещении может быть связана с конформационными изменениями, проходящими в протеине при электронном транспорте [4].

### **Выводы**

1. Кинетика микроскоростей перехода электрона с донора на акцептор и с акцептора на донор растворов РЦ *Rhodobacter sphaeroides* зависит от времени и интенсивности освещения. При увеличении времени или интенсивности процессы восстановления идут медленнее, что может свидетельствовать о влиянии эффектов поляризации на процессы электронного внутримолекулярного транспорта.

2. Полученные зависимости оптического поглощения и количественные параметры кинетики окисления реакционных центров при различных режимах фотовозбуждения позволили разделить кинетику оптического поглощения на две части: быструю и медленную, быстрая – характеризует лишь электронный транспорт, а медленная – электронный транспорт и медленные конформационные изменения в РЦ.

3. При выключении возбуждающего света значения оптического поглощения раствора возвращаются в исходное состояние, что доказывает обратимость фотоиндуцированных изменений в молекулярном комплексе РЦ.

4. Качественное совпадение кинетики окисления с фитированными спектрами восстановления РЦ при их освещении, подтверждает связь между электронным транспортом и конформационными изменениями в РЦ.

### **Литература**

1. Шайтан К.В. Конформационная подвижность белка с точки зрения физики // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 8–13.

2. Рубин А.Б. Биофизика. М.: Высшая школа, 1997. Т. 1. – 320 с.; Т. 2. – 303 с.

3. Барабаш Ю.М., Заболотный М.А., Серденко Т.В., Кшнякіна С.І. Застосування вейвлет-перетворень до вивчення кінетики електронного транспорту в бактеріальних реакційних центрах // Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки. 2009. Вип. 9. С. 388–391.

4. Барабаш Ю.М., Заболотный М.А., Соколов Н.И., Харкянен В.Н. Исследование фотоиндуцированных изменений в протеине реакционных центров бактерий RB Sphaeroides штамм-26 методом голографической интерферометрии // Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології, SIET9-OS. 2001. Вип. 9. С. 388–391.

# **INVESTIGATION OF THE KINETICS OF PHOTOINDUCED ELECTRONIC TRANSITIONS IN NANOSTRUCTURES OF BACTERIAL REACTION CENTERS**

**<sup>1</sup>Drapikovskiy M.A., <sup>1</sup>Zabolotny M.A., <sup>2</sup>Barabash Y.M.**

<sup>1</sup>National Taras Shevchenko University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of physics NAS of Ukraine Kyiv, Ukraine

The high efficiency of electron transfer reactions of Photo-stimulated (ET) in biological systems, including the structure of reaction centers attracted attention of many researchers. Analysis of the main factors determining the speed of such reactions is important both in fundamental terms, and in terms of creating artificial systems, storage and energy conversion. In this regard, series of experiments related to ET in the structure of proteins.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАССИВОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОЛОНН ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

Д.В. Соловей<sup>1</sup>, Я. Хубалек<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь; [solovei@hmti.ac.by](mailto:solovei@hmti.ac.by)

<sup>2</sup>Технологический университет г. Брно, Чехия

Предложена методика формирования массивов наноколонн диоксида титана, полученных электрохимическим анодированием двухслойной тонкопленочной металлической системы Al/Ti. Показано, что с помощью данной методики возможно получение цилиндрических наноколонн TiO<sub>2</sub> с диаметрами от 10 до 90 нм и высотой до 400 нм и обладающих кристаллической модификацией рутила и анатаза.

**Введение.** Одним из современных направлений развития нанотехнологий является разработка дешевых и простых методов формирования наноструктурированных материалов в виде пленок и слоев, которые впоследствии могут применяться в качестве основы для создания более функциональных и эффективных приборов нанoeлектроники [1]. В течение последних нескольких десятилетий широкое распространение получили наноструктурированные оксиды металлов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.), выступающих как основа для создания химических и физических датчиков, приемников оптического излучения и автоэмиссионных структур [2]. В представленной работе описаны методы получения массивов наноколонн диоксида титана электрохимическим способом и обладающих кристаллической модификацией рутила и анатаза.

**Экспериментальная часть.** Исходные образцы представляли собой окисленные кремниевые пластины, на которые

методом магнетронного напыления в вакууме наносились тонкопленочные слои титана (снизу) и алюминия. При этом толщины наносимых слоев составляли 300 нм для титана и 400 нм для алюминия. Электрохимическое анодирование проводилось в два этапа в специализированной фторопластовой электрохимической ячейке, обеспечивающей односторонний подвод и циркуляцию электролита. На первом этапе осуществлялось анодирование алюминия в 0,2 М водном растворе щавелевой кислоты с образованием нанопористой матрицы анодного оксида алюминия. Процесс проходил в потенциостатическом режиме, при этом потенциал анодирования составлял 52 В, а плотность тока 10 мА/см<sup>2</sup>. После полного преобразования алюминиевого слоя в нанопористую матрицу фронт анодирования достигал поверхности титана, что приводило к локальному электрохимическому окислению металла непосредственно под дном каждой поры с образованием зародышей будущих наноколонн [3]. На втором этапе из зародышей оксида титана в канале пор росли наноколонны, ориентированные параллельно оси пор и перпендикулярно подложке. Рост наноколонн осуществлялся электрохимическим анодированием в 1%-м растворе лимонной кислоты в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциала составляла 0,5 В/с, потенциал разворачивался до 280 В. По достижении конечного значения потенциал фиксировался в течение 5 мин, при этом величина анодного тока, протекающего в электрохимической системе, снижалась более чем в 10 раз. После окончания электрохимического процесса, образцы промывались в деионизованной воде, просушивались и подвергались операции селективного химического травления пористой матрицы оксида алюминия. Травление осуществлялось в водном растворе ортофосфорной кислоты и триоксида хрома, нагретого до температуры 65 °С, в течение одного часа. После химического травления образцы с массивами наноколонн TiO<sub>2</sub> подвергались высокотемпературному (600 °С) отжигу на воздухе в течение 2 ч.

Полученные наноструктурированные слои диоксида титана исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа, для чего использовались микроскоп Tescan Mira II LMU с ускоряющим напряжением 20 кВ и лабораторный рентгеновский дифрактометр, собранный в Масариковом Университете г. Брно, Республика Чехия.

**Результаты и обсуждения.** На рис. 1 показаны СЭМ изображения, полученных массивов наноколонн оксида титана. Как видно из изображений наноколонны оксида титана имеют высоту порядка 350–380 нм (рис. 1 а), которая определяется величиной приложенного потенциала. Так, при значении потенциала в 280 В, коэффициент объемного роста оксидных наноколонн составил 1,3. При этом часть анионов из электролита уходит на образование оксидного слоя, расположенного под наноколоннами, что выразилось в видимом утолщении Ti слоя от 300 до 500 нм. Для регулирования высоты наноколонн достаточно изменять величину напряжения анодирования титана.

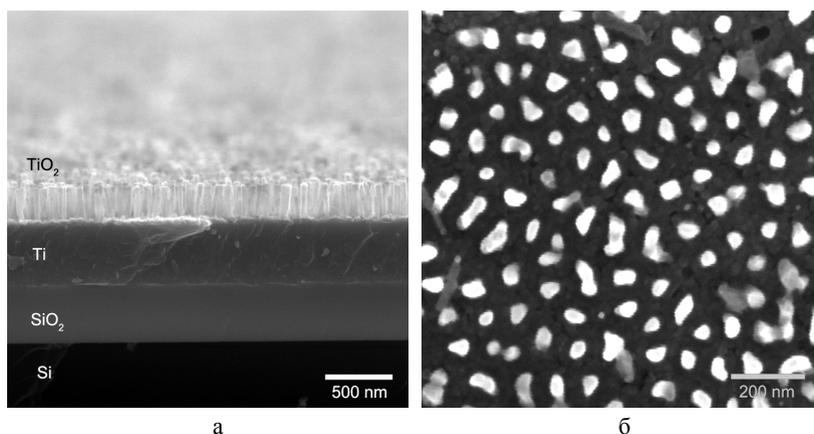


Рис. 1. СЭМ изображения скола (а) и поверхности (б) массива наноколонн оксида титана, сформированного методом электрохимического анодирования двухслойной системы Ti/Al

Диаметр и шаг расположения наноколонн в массиве определяются параметрами исходной нанопористой матрицы

оксида алюминия. Так, при потенциале анодирования алюминия в 52 В диаметр пор составляет порядка 30 нм, а шаг расположения – 130 нм, плотность размещения пор на единице площади –  $1,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Для массива наноколонн шаг расположения и плотность размещения сохраняются, изменяется только диаметр наноколонны: по сравнению с исходной диаметром поры он увеличивается в два раза. Это связано с тем, что в результате роста наноколонн в порах возникают дополнительные механические напряжения из-за взаимодействия оксидов разных металлов, что создает давление на внутренние стенки пор, под действием которого происходит их уплотнение. Изменяя условия формирования исходной пористой матрицы оксида алюминия, можно получать наноколонны диаметром от 10 до 90–100 нм, которые могут быть расположены с шагом от 20 до 200 нм.

В процессе электрохимического анодирования титана в толще оксидной пленки происходит неравномерное образование кристаллических включений анатаза, однако в целом оксидная пленка сразу после процесса аморфна. Для получения полностью кристаллической пленки диоксида титана необходимо проводить высокотемпературный отжиг. Так при отжиге при температуре 450 – 500 °С аморфная пленка преобразуется в кристаллическую с основной фазой анатаза, а при температуре выше 600 °С – с основной фазой рутила. В случае массивов наноколонн, перестройка аморфной структуры в кристаллическую протекает неравномерно с образованием нескольких модификаций различных кристаллических фаз. На рис. 2 представлена дифрактограмма рентгеноструктурного анализа массива наноколонн оксида титана, отожженного при температуре 600 °С. Как видно из графика, имеется 4 ярко выраженных пика рутила и несколько небольших пиков анатаза. Наличие пиков анатаза связано с тем, что при температуре 600 °С перекристаллизация анатаза в рутил происходит медленно и двухчасового отжига недостаточно для полного перехода из одного кристаллического

состояния в другое. Для этого необходимо поднимать температуру, либо увеличивать время процесса [4]. Тем не менее, изменяя температуру отжига, можно получать ту или иную кристаллическую модификацию массива наноколонн  $\text{TiO}_2$ .

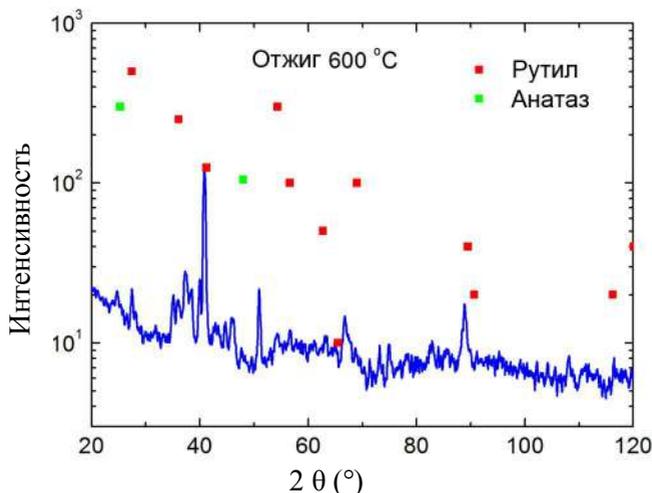


Рис. 2. Дифрактограмма, полученная с помощью метода рентгеноструктурного анализа, для массива наноколонн диоксида титана, полученного методом электрохимического анодирования и отожженного при температуре 600 °C

**Закключение.** Разработана методика получения кристаллических массивов наноколонн диоксида титана, сформированных электрохимическим анодированием двухслойной металлической системы Al/Ti. Показано, что геометрические параметры наноколонн зависят от условий проведения процесса электрохимической обработки, а кристаллическая структура определяется температурой отжига. Планарная конструкция и достаточная механическая прочность полученного наноструктурированного слоя  $\text{TiO}_2$  позволяет использовать его в качестве функциональной основы для создания приборов микро- и нанoeлектроники.

## **Литература**

1. Nanostructured materials: Processing, Properties and Potential Applications / Ed. by Carl C. Koch. N.Y.: William Andrew publishing, 2002. – 612 p.

2. Comini E., Baratto C., Faglia G. et al. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors // Prog. in Mater. Science. 2009. Vol. 54. P. 1–67.

3. Tatarenko N.I., Mozalev A.M. Geometry and element composition of a nanoscale field emission array formed by self-organization in porous anodic aluminum oxide // Solid-State Electronics. 2001. Vol. 45. P. 1009–1016.

4. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Госхимиздат, 1960. – 757 с.

## **FABRICATION OF CRYSTAL TITANIUM DIOXIDE NANOCOLUMN ARRAYS BY ELECTROCHEMICAL ANODIZATION METHOD**

**<sup>1</sup>D.V. Solovei, <sup>2</sup>J. Hubalek**

<sup>1</sup>A.V.Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the  
NAS of Belarus, Minsk, Belarus,

<sup>2</sup>Brno University of Technology, Brno, Czech Republic

The method for fabrication of titanium dioxide nanocolumn arrays based on electrochemical anodization process of bi-layers thin film metallic system Al/Ti has been developed. It is shown that by means of this technique cylindrical TiO<sub>2</sub> nanocolumns with diameters ranging from 10 to 80 nm and a height of up to 400 nm and having a crystal modification of rutile and anatase can be obtained.

**СПЕКТРЫ И КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ  
КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  $Cr^{3+}$ -, F И  $F^+$ -ЦЕНТРОВ  
В НАНОРАЗМЕРНОМ  $Al_2O_3$**

**С.В. Звонарев, В.С. Кортов, Т.В. Спиридонова**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург,

Россия; [s.v.zvonarev@ustu.ru](mailto:s.v.zvonarev@ustu.ru); [vskortov@mail.ru](mailto:vskortov@mail.ru);  
[forSpiridonova@gmail.com](mailto:forSpiridonova@gmail.com)

Проведены теоретические и экспериментальные исследования спектров импульсной катодолюминесценции и кинетики затухания свечения центров в монокристаллическом и наноструктурном  $Al_2O_3:C$ . Полученные данные компьютерного моделирования хорошо согласуются с литературными и экспериментальными результатами. Показано, что в наноструктурном образце наблюдается уширение полос свечения, обусловленное процессами рассеяния электронов на дефектах кристаллической решетки и электрон-фононными взаимодействиями. Установлено, что при уменьшении размера частиц в наноструктурном  $\alpha-Al_2O_3:C$  время затухания люминесценции F-центров сокращается до долей микросекунды, а для  $Cr^{3+}$ -центров смещается в микросекундный диапазон.

Оксид алюминия – многофункциональный широкозонный диэлектрик, который применяется в различных областях техники. Определяющую роль в формировании функциональных свойств широкозонных оксидов играют их структурные дефекты. Импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) является эффективным методом исследования природы люминесцирующих дефектов и свойств возбужденных состояний в объемных и наноструктурных материалах [1, 2]. В

то же время компьютерное моделирование спектрально-кинетических свойств ИКЛ наноструктурных материалов позволяет проводить комплексное изучение механизмов возбуждения люминесценции, спектров свечения и кинетики затухания.

Целью данной работы является экспериментальное изучение и компьютерное моделирование кинетики и спектрального состава катодолюминесценции  $\text{Cr}^{3+}$ -, F- и  $\text{F}^+$ -центров наноструктурного анионо-дефектного оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  в сравнении с монокристаллом аналогичного состава.

Физическая модель для расчета параметров ИКЛ содержит следующие основные этапы [3]:

1. Генерация электронно-дырочных пар и установление их квазиравновесной концентрации в момент окончания импульса электронов.

2. Рекомбинация носителей заряда с возбуждением внутрицентровых переходов и формирование полосы свечения ИКЛ.

3. Затухание внутрицентральной люминесценции после возбуждения импульсным электронным пучком.

При теоретическом исследовании спектрально-кинетических параметров ИКЛ наноструктурных диэлектриков учитывалось изменение времени  $\tau$  релаксации возбуждения и ширины линии  $\Delta U$ , которые описываются формулами [4]

$$1/\tau = aR^\alpha/\tau_b + b v_e/R, \quad (1)$$

$$\Delta U = h v_e/R + \varphi(R)/R^2, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы,  $\tau_b$  – время релаксации в массивном материале;  $v_e$  – кинетическая скорость свободных носителей заряда;  $h$  – постоянная Планка;  $\varphi(R)$  – функция, зависящая от размера частиц;  $R$  – размер частиц.

В исследуемых кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  основными центрами свечения являются F- и  $\text{F}^+$ -центры, созданные

кислородными вакансиями. В качестве неконтролируемой люминесцирующей примеси присутствуют ионы хрома.

Компьютерное моделирование параметров ИКЛ в объемных монокристаллических и наноразмерных диэлектриках проводилось при длительности импульса 1 нс, энергии падающих электронов 130 кэВ, плотности тока 60 А/см<sup>2</sup>. С целью сравнения результатов расчета с экспериментальными данными указанные значения параметров возбуждения ИКЛ выбраны в соответствии с характеристиками импульсного люминесцентного спектрометра КЛАВИ. На рис. 1 представлены указанные спектры в монокристалле (а) и наноструктурном образце (б)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:С. Возбуждение F-центра вызывает люминесценцию с максимумом полосы при 3,0 эВ (410 нм) (триплет-синглетный переход). Широкий пик в зеленой области экспериментального спектра ИКЛ можно связать с наличием двух составляющих: свечением F<sub>2</sub>-центра с максимумом при 2,5 эВ (500 нм), а также примесного центра Ti<sup>4+</sup> с максимумом при 2,2 эВ (550 нм). Спектр ИКЛ примесных Cr<sup>3+</sup> центров содержит узкую R-линию с максимумом при 693 нм, что соответствует переходу <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>.

Полученные результаты расчетов спектров свечения и кинетики затухания F-, F<sup>-</sup> и Cr<sup>3+</sup>-центров в анионо-дефектном монокристалле и наноразмерном оксиде алюминия с различным размером частиц согласуются с литературными данными [5]. Показано, что в наноструктурном оксиде наблюдается уширение полос свечения, зависящее от размеров частиц (рис. 2). Эффект обусловлен процессами рассеяния электронов на дефектах кристаллической решетки и электрон-фононными взаимодействиями.

Моделирование кинетики затухания ИКЛ монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:С показало, что в наносекундной области времен релаксации доминирует свечение F<sup>+</sup>-центров с постоянной времени затухания  $\tau_{F^+} = 1,5$  нс, а в миллисекундной - F-центров с постоянной времени затухания  $\tau_F = 35,7$  мс, а также Cr<sup>3+</sup>-

центров с постоянной времени затухания  $\tau_{Cr^{3+}} = 3,2$  мс. Полученные результаты хорошо согласуются с [2], что свидетельствует об адекватности физической и математической моделей.

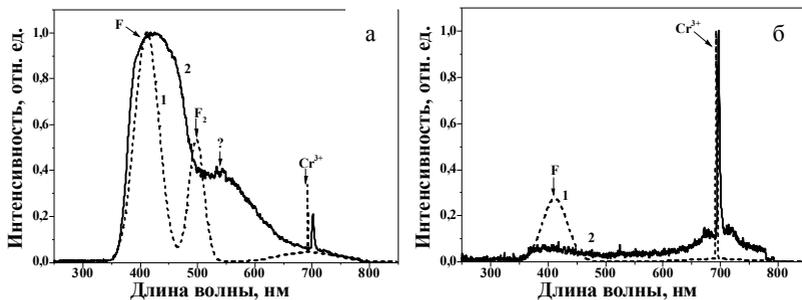


Рис. 1. Теоретический (1) и экспериментальный (2) спектры ИКЛ в монокристалле (а) и наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  (б)

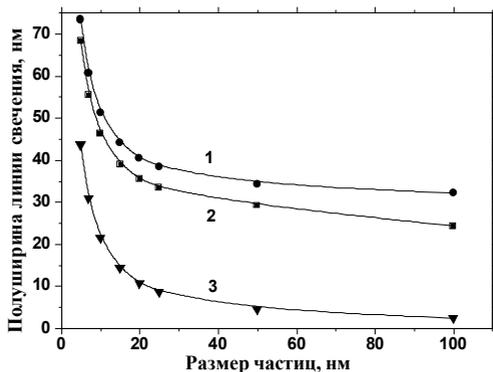


Рис. 2. Зависимость полуширины линии люминесценции F- (1), F<sup>2+</sup>- (2) и Cr<sup>3+</sup>-центров (3) от размера частиц наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при импульсном возбуждении электронным пучком

Для сравнения кинетики ИКЛ в монокристаллическом и наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  с размером частиц 5, 10, 20 и 50 нм

были проведены расчеты параметров кривых затухания свечения F-центра (см. таблицу).

### Затухание ИКЛ F-центра в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Монокристалл	Наноструктура с размером частиц, нм			
	50	20	10	5
35,70 мс	0,11 мкс	0,32 мкс	0,17 мкс	0,08 мкс

Из анализа данных таблицы следует, что в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  время затухания ИКЛ F-центров сокращается до долей микросекунды, а время затухания свечения  $\text{Cr}^{3+}$ -центров смещается в микросекундный диапазон. На основе экспериментальных данных и с учетом закономерностей протекающих физических процессов можно предположить, что при уменьшении размера наночастиц затухание свечения  $\text{F}^+$ -центров в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  происходит в пикосекундном диапазоне.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (договор № 14.125.13.4696-МК) и УрФУ (договор № 2.1.2.1./17).*

### Литература

1. Kirm M. VUV spectroscopy and electronic excitation in nano-size alumina / M. Kirm [et. al.] // Radiation Measurements. 2010. Vol. 45. P. 618-620.
2. Surdo A.I. Luminescence in anion-defective  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals over the nano-, micro- and millisecond intervals / A.I. Surdo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A. 2005. Vol. 543. P. 234-238.
3. Соломонов В.И. Кинетика импульсной катодолюминесценции / В.И. Соломонов // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95, № 2. С. 266-272.

4. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

5. Кортов В.С. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов [и др.] // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 5. С. 916-920.

**CATHODOLUMINESCENCE SPECTRA AND DECAY  
KINETICS OF  $Cr^{3+}$ , F- AND  $F^+$ -CENTERS IN NANOSCALE  
 $Al_2O_3$**

**Zvonarev S.V., Kortov V.S., Spiridonova T.V.**

Ural Federal University named after the first President of Russia  
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Theoretical and experimental investigation of pulse cathodoluminescence spectra and decay kinetics of centers luminescence in single crystal and nanostructured  $Al_2O_3:C$  have been performed. The obtained results of computer simulation are in good agreement with the literature and experimental data. Shown that luminescence bands in nanostructure sample are wider than in single crystal. It is connected with electron scattering processes on lattice defects and electron-phonon interactions. When particle size decreases, F-center luminescence decay time in nanostructured  $\alpha$ - $Al_2O_3$  under pulsed electron-beam excitation is reduced to submicrosecond and  $Cr^{3+}$ -center decay time moved to microsecond region.

**СУБСТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ  
ИЗМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ T-ZrO<sub>2</sub> ОТ ВИДА ПАВ  
В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ПРЕКУРСОРОВ**

**А.А. Ильичева, Н.А. Михайлина, О.И. Пенькова,  
Л.И. Подзорова, С.В. Куцев, Н.А. Аладьев**

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, РФ;  
[podzorova@pochta.ru](mailto:podzorova@pochta.ru)

Исследовано влияние вида поверхностно-активных веществ на морфологию, удельную поверхность, а также гранулометрию нанопорошков T-ZrO<sub>2</sub>, формируемых из золь-гель прекурсоров, методами растровой электронной микроскопии, лазерного анализа и низкотемпературной физической адсорбции-десорбции азота. Показано, что морфология, распределение агломератов по размерам и пористость порошков зависят от вида поверхностно-активных веществ.

Одно из основных преимуществ использования нанопорошков в технологии керамики заключается в интенсификации процесса спекания. Однако преимущества размерного фактора на практике теряются ввиду того, что наночастицы, обладая высокой свободной поверхностной энергией, преобразуются в сложные иерархические системы весьма крупных агломератов. При золь-гель синтезе прекурсоров нанопорошков эффективным способом решения проблемы снижения агломерированности порошков является создание пространственных препятствий конденсации частиц за счёт введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2].

Современная приборная техника позволяет с высокой степенью достоверности определять размерные и морфологические параметры таких систем. Представляется полезным рассмотреть влияние различных ПАВ на изменение морфологии и структурированности порошковых систем.

### **Экспериментальная часть**

Для исследования выбран состав в известной системе  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ , содержащий 3 мол. %  $Y_2O_3$ , что позволяет получать порошки с кристаллической фазой, соответствующей твердому раствору на основе  $T$ – $ZrO_2$  [1].

Продукты золь-гель синтеза получали в присутствии следующих ПАВ, взятых в количестве 0,1 мас. %:

- 1) поливиниловый спирт (ПВС),
- 2) поливинилпирролидон (ПВП),
- 3) крахмал,

а также без ПАВ; соответственно, обозначение порошков 1, 2, 3, 4.

Порошки получали после термообработки ксерогелей в электрических печах при конечной температуре 950 °С.

Термогравиметрический анализ продуктов золь-гель синтеза выполняли на приборе Netzsch STA 409 PC/PG.

Для измерения удельной поверхности порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции (адсорбционно-структурный анализатор «TriStar -3000»). По результатам анализа определены зависимости распределения объёма пор от их диаметра в области мезопор.

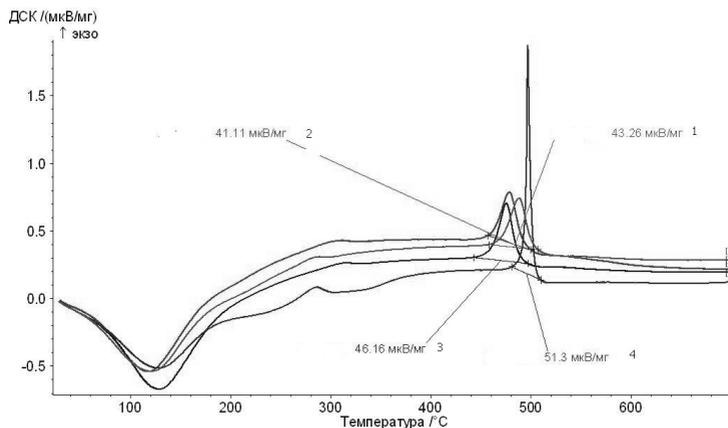
С помощью лазерного анализатора «Annalizette-22» получено распределение агломератов по размерам в синтезированных порошках.

Исследования морфологии порошков проводили на растровом электронном микроскопе «LEO 1420».

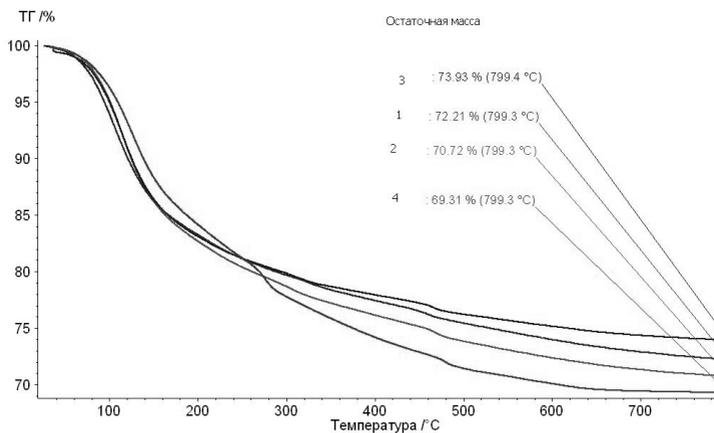
### **Результаты и их обсуждение**

Термические эффекты, происходящие при термообработке ксерогелей составов № 1–4, имеют близкий характер. На кривых нагревания образцов присутствуют три термоэффекта. Два

термических эффекта при температурах до 400 °С обусловлены процессами дегидратации. Ярко выраженный экзотермический эффект, наблюдаемый около 500 °С, отвечает образованию твердого раствора на основе  $T-ZrO_2$ , включающего  $Y^{+3}$  [1]. На рис.1 приведены термические эффекты и изменение массы для данных составов.



а



б

Рис.1 Термические эффекты (а) и изменение массы (б) для образцов 1–4

Присутствие ПАВ влияет на смещение температуры кристаллизации  $T-ZrO_2$  в область более низких температур и снижает потери массы ксерогелей.

Порошки имеют высокую дисперсность, что показано в сводной таблице, при этом индивидуальные размеры частиц находятся в диапазоне 55–70 нм.

Размерные характеристики порошков

№	950 °С	
	S, м <sup>2</sup> /г	D, нм
1	15	65
2	18	55
3	16	60
4	14	70

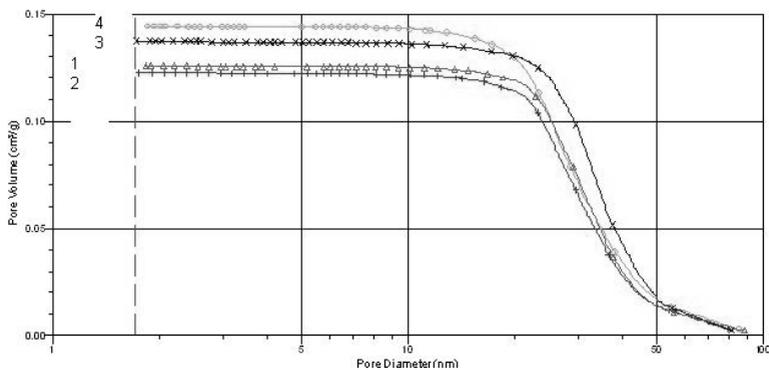
Значения общей пористости для различных порошков близки, что показано на рис. 2. Однако образцу порошка № 4 соответствует большая пористость, которая образуется за счёт преобладания пор диаметром от 20 до 40 нм. В порошках № 1–3 отмечается наличие пор в области 1–4 нм, которые отсутствуют в образце порошка № 4.

Результаты визуализации иерархической структуры агломератов в синтезированных порошках в сравнении с интегральным и дифференциальным распределением агломератов представлены на рис. 3 и 4.

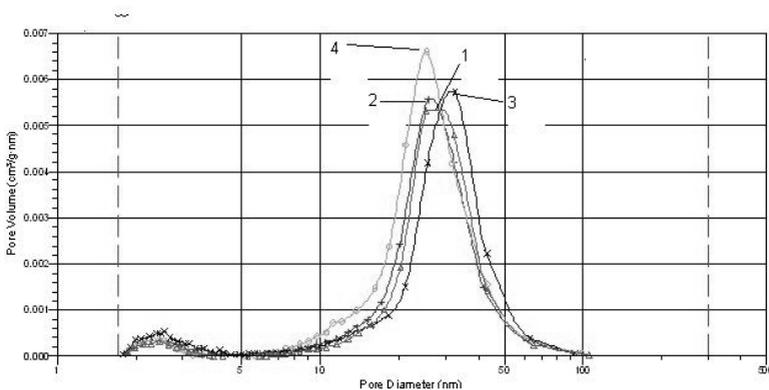
Визуально все порошки имеют иерархическую структуру с агломератами неоднородного фракционного и фрактального составов. Оценка с помощью лазерного анализа показывает полимодальное распределение во всех составах.

Максимальное содержание крупных (более 100 мкм) агломератов наблюдается в порошках № 4, полученных без ПАВ. В образцах № 2 (ПВП) преобладают мелкие агломераты – от 0,5 до 10 мкм. В образцах № 3 (крахмал) основная масса агломератов находится в интервале от 10 до 100 мкм,

присутствие ПВС (состав № 1) определяет мягкое распределение агломератов – от 1 до 50 мкм с существенным преобладанием агломератов размером 30 мкм.



а



б

Рис. 2. Интегральная (а) и дифференциальная (б) зависимость распределения объема пор в области мезопор от их диаметра для образцов 1–4

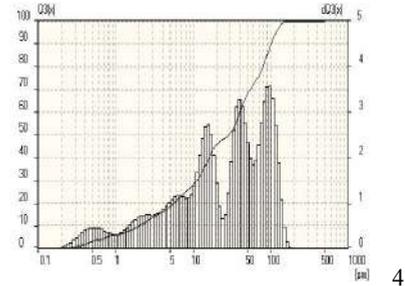
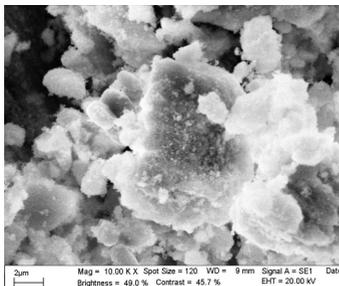
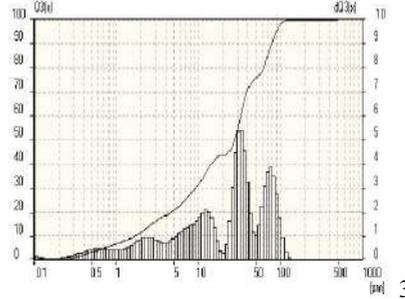
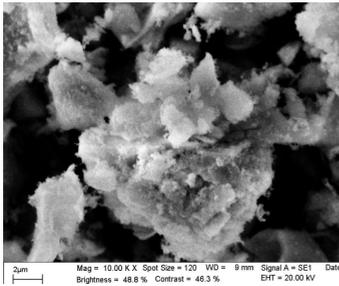
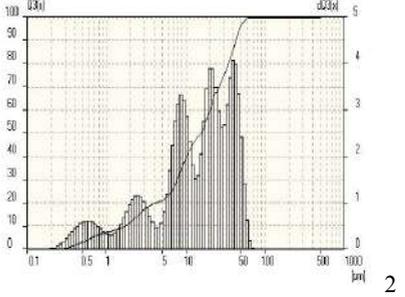
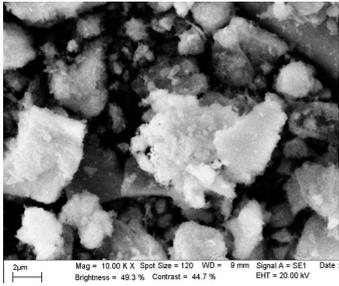
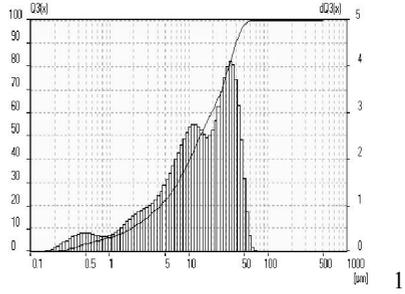
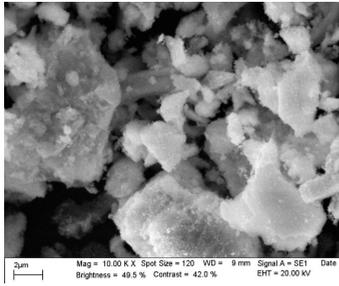


Рис. 3. Вид агломератов

Рис. 4. Распределение агломератов

Использование ПАВ в золь-гель синтезе прекурсоров позволило получить наноразмерные порошки с различной пористостью и структурированностью. Минимальная степень агломерации достигнута в нанопорошках, полученных с ПВП, в которых преобладают агломераты до 10 мкм.

### **Литература**

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика // М.: Наука, 1993. 188 с.
2. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть // М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 584 с

## **SUBSTRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL TRANSFORMATIONS OF NANOPOWDERS T–ZrO<sub>2</sub>, FROM A TYPE OF SUPERFICIALLY ACTIVE AGENTS INTO SOL-GEL SYNTHESIS OF PRECURSORS**

**Ilicheva A.A., Michalina N.A., Podzorova, L.I., Penkova O.I., Alad'ev N.A., Kutsev S.V.**

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

In this paper we investigated the influence of a type of superficially active agents on properties of T–ZrO<sub>2</sub> nanopowders fabricated by a sol-gel precursors.

Morphology of the powder was studied by means of SEM and its specific surface area evaluated using a method for low-temperature physical adsorption-desorption of nitrogen.

It was shown that morphology, particles size, porosity and the distributions of agglomerates of nanopowders depends from a type of superficially active agents.

## **ПЛАЗМЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ**

**С.В. Шушков, С.В. Горбатов, Е.М. Приходько,  
П.А. Давидович, Ф.В. Плевако**

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

Наноразмерные частицы алюминия синтезированы путем разложения металлорганического прекурсора под воздействием плазмы газового разряда при атмосферном давлении с последующим резким охлаждением жидким топливом. Модифицированное топливо показывает высокие энергетические характеристики.

Одним из перспективных направлений повышения энергетической эффективности жидких топлив для реактивных двигателей является применение в качестве добавок к традиционным компонентам жидкого топлива легких металлов, таких как Li, K, Be, Mg, Al. При окислении данных металлов выделяется большое количество теплоты, что дает возможность получить более высокую температуру продуктов горения на входе в реактивное сопло по сравнению с традиционными компонентами топлива и как следствие повысить удельный импульс. Одновременно изменяется скорость горения топлива [1–6].

Порошки из наноразмерных частиц металлов также находят широкое применение в качестве добавок в полимерные материалы и керамику с целью придания им специальных свойств, при создании эффективных катализаторов, в микроэлектронике, медицине и фармакологии, в текстильной промышленности и других приоритетных областях техники.

В нашем случае для получения топлива с включением наноразмерных частиц алюминия использовался метод плазменного разложения паров металлоорганических соединений без доступа кислорода с последующим резким охлаждением (закалкой) продуктов разложения жидким топливом. Оба процесса, плазменное разложение и смешение/закалка объединены в одном компактном реакторе.

В экспериментах как прекурсор применялся триэтилалюминий  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , который предварительно испарялся, затем смешивался с плазмообразующим газом (аргоном) и подавался в электроразрядный реактор. Схема экспериментального стенда представлена на рис. 1.

В проточной камере диаметром 25 мм сверху по потоку располагался тугоплавкий штыревой электрод, ниже на расстоянии  $\sim 20$  мм устанавливался охлаждаемый трубчатый электрод. В качестве источника плазмы применялся высоковольтный разряд атмосферного давления. Разряд зажигался от высоковольтного генератора на частоте 1 МГц со специальной системой поджига. Плазменная струя быстро охлаждалась деканом  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , распыляемым через систему микроотверстий в стенке канала. Декан непрерывно перекачивался перистальтическим насосом по замкнутому контуру. Резкое охлаждение обеспечивало быструю остановку роста частиц алюминия. Типичный цикл наработки наночастиц в пробе топлива объемом 0,5 л проводился в режиме замкнутого контура прокачки за времена 0.5–2 часа при мощности газового разряда  $\sim 100$  Вт.

Измерение плотности модифицированного топлива проводилось с применением пикнометра ПЖ25-2. Оценки, выполненные по результатам измерений, дают весовую концентрацию наночастиц алюминия в зависимости от приведенных режимов наработки в пределах нескольких процентов. Установлено, что рост концентрации частиц идет практически линейно во времени (рис. 3)

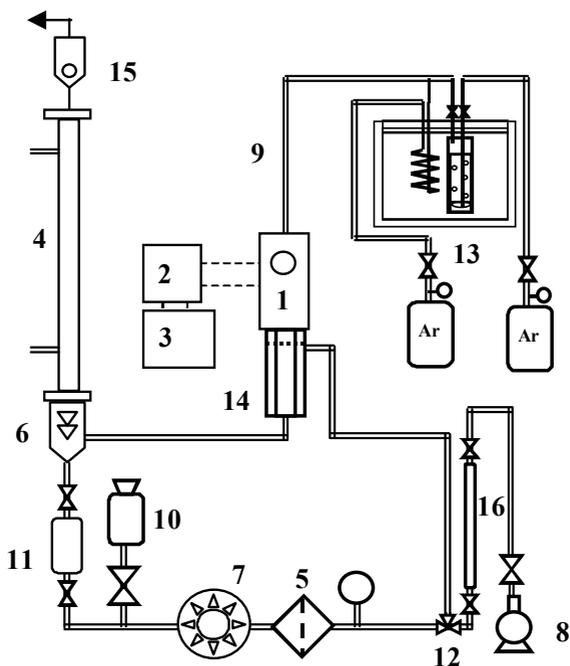


Рис. 1. Экспериментальный стенд. 1 – электроразрядная камера и блок подачи прекурсора; 2 – в/в трансформатор; 3 – РЧ- генератор; 4 – теплообменник; 5 – фильтр; 6 – сепаратор; 7 – перистальтический насос; 8 – вакуумный насос; 9 – подогреватели газовой линии; 10 – исходное топливо; 11 –накопительный резервуар; 12 – слив в пробоотборник; 13 – термостат с прекурсорным баллоном; 14 – блок впрыска закалочного топлива; 15 – обратный клапан; 16 – пробоотборник

Исследование полученных образцов топлива проводилось на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «MIRA» с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA-350». Предварительно пробы топлива наносились на подложки из кремниевой Si- пластины и в течение нескольких минут помещались в установку для получения проводящих покрытий. Сначала производилось вакуумирование объема камеры, далее при помощи разряда в аргоне при давлении  $10^{-2}$  атм осуществлялось напыление

золотом Au в течение нескольких минут. Как видно, синтезированные частицы имеют округлую форму, средний диаметр частиц составляет 10–50 нм (рис. 3). На гистограмме химического состава образца твердой фазы топлива доминирующим являлся пик алюминия Al.

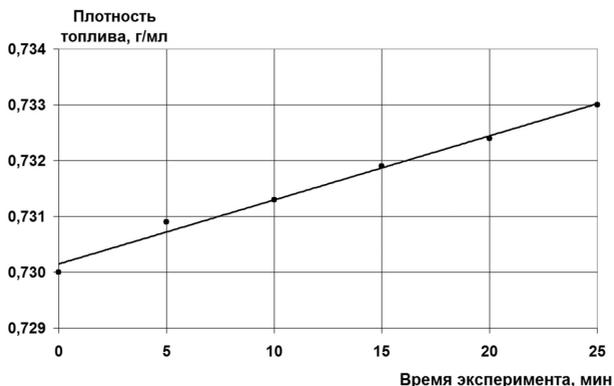


Рис. 2. Изменение плотности топлива во время цикла обработки

Измерение распределения частиц алюминия по размерам в образце топлива было проведено методом динамического рассеяния света на измерителе Zetasizer Nano S фирмы «Malvern TS» (рис. 4). Гистограммы распределения частиц по размеру показывают преимущественное содержание частиц размером ~20 нм. Видно, что с течением времени кривые сдвигаются в область больших размеров вследствие агрегации наночастиц.

Интенсивность рассеяния света частицами также изменяется во времени (рис. 5).

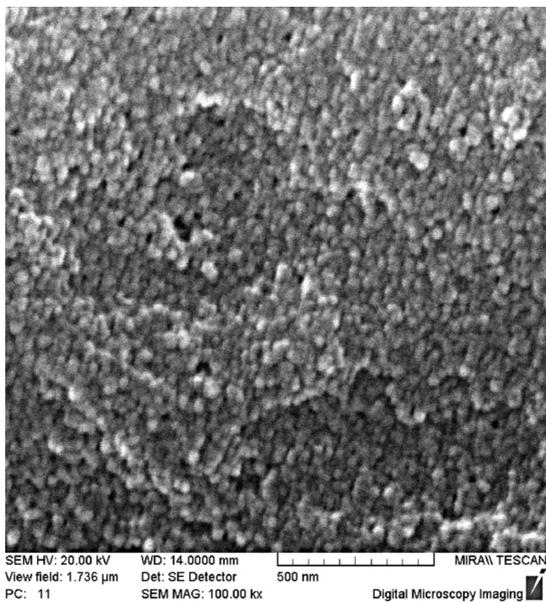


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение твердой фазы из состава модифицированного топлива

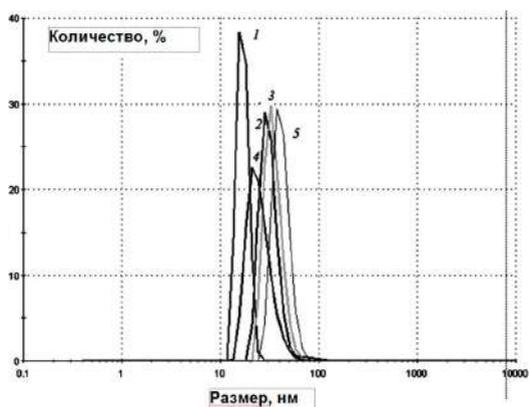


Рис. 4. Распределение частиц в образце топлива по размерам (измерения 1–5 выполнены через интервалы ~5 минут)

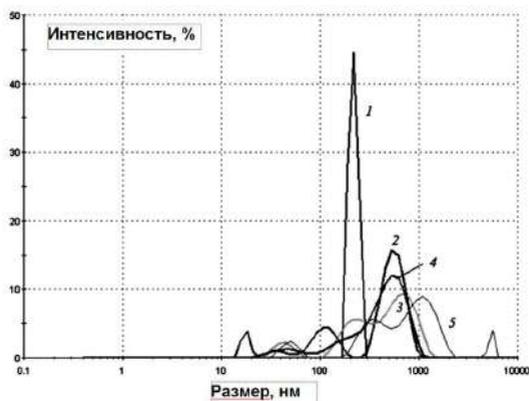


Рис. 5. Интенсивность рассеяния света наночастицами из образца топлива

Таким образом, методом плазменного разложения металлорганического прекурсора в разряде атмосферного давления при продолжительности обработки ~1 ч при мощности энерговыклада ~100 Вт в составе топлива формируются включения из частиц алюминия Al сферической формы с характерными размерами 5–50 нм при весовой концентрации до нескольких процентов. Концентрация наночастиц может линейно наращиваться со временем обработки.

*Авторы благодарят В.В. Смирнова, сотрудника ФГУП ЦИАМ имени П.И. Баранова (г. Москва), за помощь в проведении измерений размеров наночастиц.*

### Литература

1. Allen C., Mittal G., Sung C. J., Toulson E., and Lee T. An Aerosol Rapid Compression Machine for Studying Energetic-Nanoparticle-Enhanced Combustion of Liquid Fuels // Int. J. Chem. Kinet. 2011. Vol. 33. P. 3367–3374.
2. Yong-Qiang Ren, Zhi-Ning Huang, Yan Fu Evaluation on Combustion Properties of Nanoparticle as Fuel Additive // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 335–336. P. 1516–1519.

3. Бурдаков В.П. Нанотопливо и перспективы в космонавтике // Материалы семинара "Развитие исследований в области нанотехнологий и перспективы их внедрения в ракетно-космической промышленности". Королев, Моск. обл. 2008.

4. Tepper F., Kaledin L.A. Nano Aluminum as a Combustion Accelerant for Kerosene in Air Breathing Systems. // 39th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. 2001. Reno, NV. AIAA-2001-0521.

5. Информационное сообщение:  
<http://www.abercade.ru/research/industrynews/6046.html>

6. Информационное сообщение:  
<https://news.uns.purdue.edu/x/2009b/091007SonRocket.html>

## **ALUMINUM NANOPARTICLES PLASMA SYNTHESIS METHOD AND MODIFICATION OF LIQUID FUELS**

**Shushkov S.V., Gorbatov S.V., Prihodko E.M.,  
Davidovich P.A., Plevako F.V.**

Institute of Heat and Mass Transfer named A.V. Lykov of  
National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

Aluminum nanoparticles synthesized by the decomposition of organometallic precursors under the influence of gas-discharge plasma at atmospheric pressure, followed by rapid cooling with liquid fuel. Modified fuel shows high power characteristics.

**СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОКРИСТАЛЛОВ InAs, СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ  
В КРЕМНИЙ**

**Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, О.В. Мильчанин<sup>1</sup>, Л.А. Власукова<sup>1</sup>,  
М.А. Моховиков<sup>1</sup>, И.Н. Пархоменко<sup>1</sup>, А.В. Мудрый<sup>2</sup>, В. Веш<sup>3</sup>,  
Г.А. Исмайлова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета, г. Минск, Республика Беларусь; [M.Mohovikov@gmail.com](mailto:M.Mohovikov@gmail.com)

<sup>2</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup> Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия

<sup>4</sup> Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Проведены исследования формирования наноразмерных кристаллитов InAs в кристаллическом кремнии методом высокодозной имплантации ионов (мышьяк и индий) и последующей высокотемпературной обработки. Установлено, что размеры кристаллитов и распределение внедрённых примесей по глубине образцов зависят от условий отжига. В спектрах фотолюминесценции образцов с нанокристаллитами зарегистрирована широкая полоса в диапазоне энергий квантов 0,75–1,10 эВ. Обсуждается природа этой полосы.

Цель работы – изучение влияния режимов имплантации и постимплантационного отжига на процессы диффузионного перераспределения внедрённых примесей, а также на структурные и оптические свойства кремния, имплантированного высокими дозами ионов (As + In).

Ионы  $As^+$  (170 кэВ, доза  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и  $In^+$  (250 кэВ, доза  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) имплантировались при температуре 500 °С в образцы, вырезанные из термооксидированной кремниевой пластины. Измеренная методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) толщина оксида составляла 40 нм. Затем проводился быстрый термический отжиг (БТО) образцов в инертной атмосфере при температуре 1050 °С, 3 мин. Для анализа распределения внедренной примеси по глубине использовался метод РОР ( $He^+$  с энергией 2,5 МэВ), структурно-фазовые превращения регистрировались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии «plan-view». Оптические свойства имплантированных образцов исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Спектры КР получались с использованием дисперсионного спектрометра RAMANOR U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении Nd-лазером с длиной волны 532 нм. Запись спектров КР проводилась при комнатной температуре в интервале волновых чисел 90–600  $\text{см}^{-1}$ . Для возбуждения ФЛ использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ ), спектры записывались в спектральном интервале 0,7–2 эВ при температуре жидкого гелия с использованием решётчного монохроматора с фокусным расстоянием 0,6 м и охлаждаемого InGaAs детектора.

На рис. 1 приведены результаты моделирования (SRIM'2003 [1]), а также вычисленные из экспериментальных спектров РОР профили распределения As и In в образцах кремния до и после отжига. «Горячие» условия имплантации приводят к уширению профилей In и As, при этом концентрация имплантированной примеси в пике заметно снижается по сравнению с расчетными данными. За счёт распыления облучаемой мишени и неравновесной диффузии профили концентрации примесей сдвигаются к поверхности образца. При «горячей» имплантации суммарные потери для In и As составляют примерно 12%. Последующий высокотемпературный отжиг имплантированных

образцов приводит к существенному перераспределению атомов примеси (см. рис. 1,б). После термообработки суммарная потеря примеси для InAs составила примерно 44%.

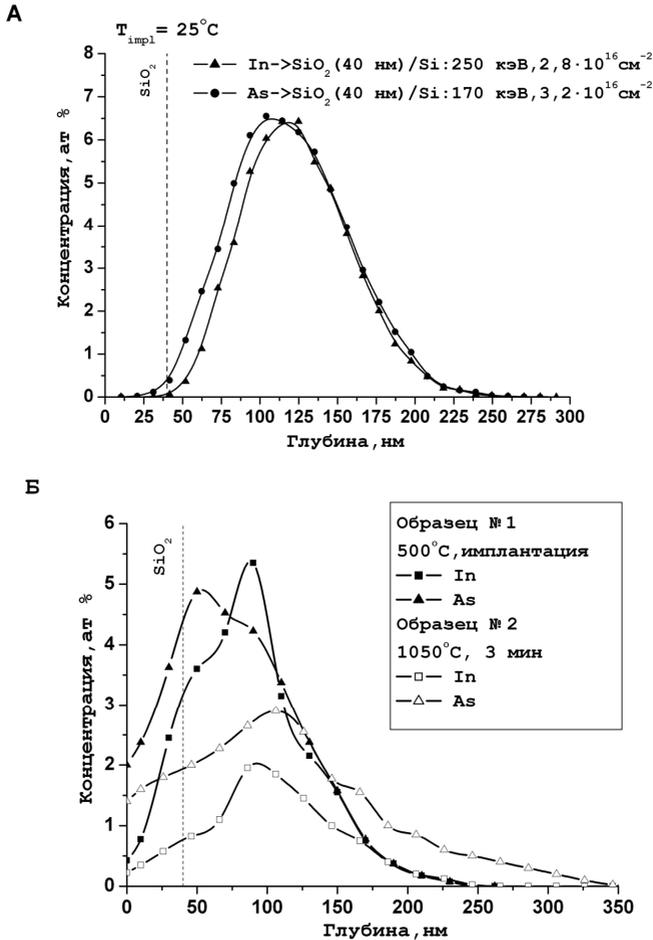


Рис. 1. Влияние температуры имплантируемых кристаллов Si на концентрационные профили внедренных атомов (As + In): а – расчётные SRIM; б – определённые экспериментально

Результаты ПЭМ-исследований представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что в образцах после термообработки при 1050 °С в течение 3 мин наблюдаются преципитаты, минимальный размер которых 2–5 нм, а максимальный – около 100 нм. На приведенной дифракционной картине (рис. 2, а) обнаруживаются рефлексы от микродвойников. Следует отметить, что на тёмнополюсной ПЭМ-микрофотографии размеры нанокластеров кажутся большими по сравнению с светлополюсным изображением (рис. 2). Этот эффект обусловлен «свечением» от границ нанокристалл-кристаллический Si.

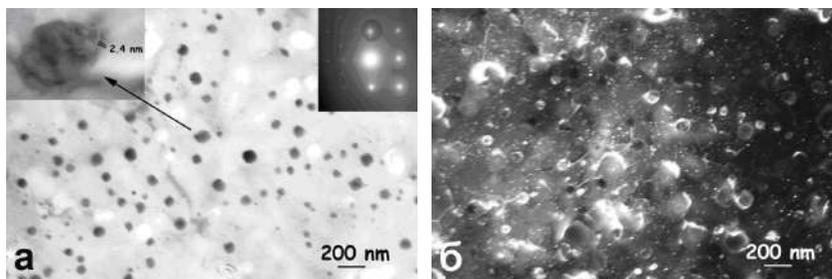


Рис. 2. Светлополюсная (а) и тёмнополюсная (б) ПЭМ-микрофотографии после имплантации ионов As (170 кэВ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и In (250 кэВ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и последующего отжига в 1050 °С в течение 3 мин

На рис. 3 представлен спектр ФЛ-образца, имплантированного (As + In) и отожженного при 1050 °С в течение 3 мин. Спектр представляет собой узкую линию на 1,09 эВ, соответствующую краевой люминесценции на Si, и интенсивную широкую полосу в области 0,75–1,05 эВ, которую можно представить как суперпозицию двух полос с максимумами при 0,94 и 0,99 эВ. Ширина запрещённой зоны для кристаллов InAs – 0,354 эВ. Следовательно, полоса люминесценции, характерная для этого прямозонного полупроводника, должна лежать в далёком и среднем ИК-диапазоне. По-видимому, значительную роль здесь играет квантово-размерный эффект (quantum confinement effect),

определяющий зависимость частоты излучения от размеров нанокристаллов, – так называемый голубой сдвиг полосы люминесценции [2]. Следует учесть, что структурные дефекты дислокационного типа, наличие которых в наших образцах подтверждаются данными ПЭМ, также могут давать вклад в люминесценцию в данном спектральном диапазоне [3].

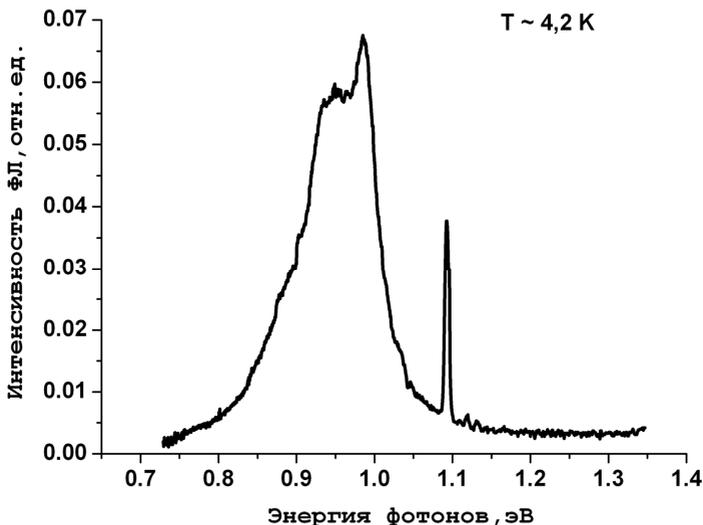


Рис. 3. Снятый при 4,2 К спектр ФЛ образца  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ , имплантированных ионами As и In,  $\text{As}^+ \rightarrow \text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ : 170 кэВ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $\text{In}^+ \rightarrow \text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{Si}$ : 250 кэВ,  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $T_{\text{импл}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{обр}} = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 мин

Для более детального выяснения природы данной полосы требуются дополнительные исследования.

### Литература

1. Ziegler J. F. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler // SRIM Co – 2008.

2. Эфрос А. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. С. 772.

3. Lorenc M.A., Milosavljevic M., Gwilliam R.M., Homewood K.P., Shao G. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vo. 87. P. 201105.

## **STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF InAs NANOCRYSTALS SYNTHESIZED BY HIGH-FLUENCE ION IMPLANTATION IN SILICON**

**<sup>1</sup>Komarov F., <sup>1</sup>Milchanin O., <sup>1</sup>Vlasukova L., <sup>1</sup>Makhavikou M.,  
<sup>1</sup>Parkhomenko I., <sup>2</sup>Mudryi A., <sup>3</sup>Wesch W., <sup>4</sup>Ismailova G.A.**

<sup>1</sup> A.N. Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,  
Belarus State University, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Scientific and Practical Material Research Center, National  
Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>3</sup> Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Shiller-Universität Jena,  
Jena, Germany

<sup>4</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Our report is devoted to formation of nanosized clusters InAs in SiO<sub>2</sub>(40 nm)/Si structures by high-fluence ion implantation followed by high-temperature handling. It was shown that the depth distribution of implanted atoms and size distributions of nanocrystals depend on the annealing conditions. In the photoluminescence spectra of the samples a broad band in the photon energy range 0,75–1,10 eV was revealed. This band can be considered as a superposition of two bands with maxima at 0.94 and 0.99 eV.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ТВЁРДЫХ И СВЕРХТВЁРДЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ**

**Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, В.В. Пилько<sup>1</sup>, В.А. Кукареко<sup>2</sup>,  
С.В. Константинов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Государственное учреждение «НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, г. Минск, Республика Беларусь; [KomarovF@bsu.by](mailto:KomarovF@bsu.by)

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Выполнены исследования свойств комплекса «подложка–покрытие» для установления влияния легирующих элементов и их концентрации на эксплуатационные характеристики покрытий. Объектом исследования явились покрытия из наноструктурированных плёнок на основе нитрида титана, легированные кремнием, хромом, алюминием. Создание переходного слоя проводилось плавным изменением подачи азота в вакуумную камеру при нанесении. Наносились покрытия TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. Проведено изучение структуры, элементного и фазового состава покрытий. Исследованы эксплуатационные характеристики покрытий. Полученные результаты могут быть использованы в полупроводниковой технике, изделиях машиностроения и в космической технике.

**Введение.** Разработка и создание многокомпонентных наноструктурированных покрытий в настоящее время являются одним из приоритетных направлений современной науки и техники, так как такие покрытия обладают уникальными физико-химическими свойствами (твёрдостью, прочностью, износостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью

и др.). Уменьшение размера кристаллических зёрен покрытия позволяет добиться принципиально новых его свойств и характеристик. При уменьшении характерного размера зерна менее 15 нм, происходит понижение температуры фазовых переходов, в том числе температуры плавления, снижение теплопроводности, снижение модуля упругости, повышение предела текучести, твердости, вязкости разрушения, износостойкости, проявление сверхпластичности при высоких температурах, а также резкое увеличение микротвёрдости. Добавление третьих компонентов к покрытию нитрида титана, таких как хром, кремний, алюминий, позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики покрытий. В частности, добавление алюминия к нитриду титана в составе распыляемой магнетроном мишени, позволяет повысить микротвёрдость, вязкость разрушения, жаростойкость и модуль Юнга комплексного покрытия TiAlN [1].

**Подготовка образцов, нанесение покрытий.** Проведены исследования по нанесению покрытий TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN методом магнетронного распыления. В качестве подложек использовались цилиндрические заготовки ( $\varnothing 15$  мм, толщиной 4 мм), изготовленные из проката стали 12X18H10T.

Покрытия наносились методом контролируемого реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней на основе титана. В качестве материала основы для изготовления композиционных мишеней был использован мелкодисперсный порошок титана, содержащий, согласно техническим условиям, не более 0,3% посторонних примесей, и в качестве легирующей примеси – особо чистые порошки хрома, кремния и алюминия. Концентрация примесей варьировалась от 8 до 50 ат. %. Диски диаметром 49,6 мм и толщиной до 6 мм были спрессованы методом взрывной компрессии в Институте порошковой металлургии НАН Беларуси.

Для магнетронного нанесения пленок была использована вакуумная установка типа УРМ 327 [2].

### **Методы исследования полученных структур.**

Сформированные структуры изучались с помощью резерфордского обратного рассеяния (POP) ускоренных ионов гелия с энергией в диапазоне 1–2 МэВ, разрешение детектора 16 кэВ, на ускорителе легких ионов исследовательско-технологического центра коллективного пользования «Нанотехнологии и физической электроники» БГУ AN 2500 фирмы “High Voltage Engineering Europe B.V.” [3].

Анализ морфологии и фазового состава выполняли с помощью просвечивающего электронного микроскопа HITACHI – H800 [4]. Исследование фазового состава проводилось методом рентгеноструктурного фазового анализа [5]. Испытание на микротвердость выполнялось вдавливанием по методу восстановленного отпечатка на приборе DuraScan20 (Швейцария) [6].

Измерения параметров микротвёрдости также проводились наноиндентированием на динамическом микротвердомере Shimadzu Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUN-202 по методике Оливера и Фарра [1].

По результатам измерений микротвёрдости были построены кривые, аппроксимирующие значения твёрдости на случай очень малых нагрузок на индентор.

### **Результаты исследования и их обсуждение.**

Установлено, что при низких скоростях съема материала на стадии полировки, состав поверхностного слоя стали соответствует ее спецификации. На рис. 1 представлен спектр POP от переходного слоя, сформированного в ускоренном режиме нанесения. Толщина исследуемых слоёв покрытий TiSiN, TiCrN, TiAlN составляла около 1 мкм согласно измерениям методом POP (рис. 1).

Следует отметить, что пик титана обладает существенной асимметрией, пик кремния достаточно однороден, а кислород локализован вблизи поверхности слоя (рис. 2).

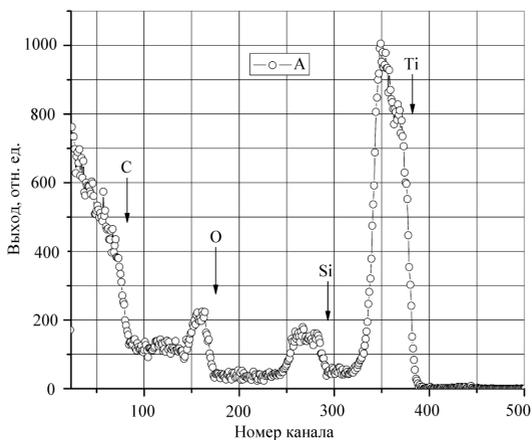


Рис. 1. Спектр POP ионов гелия с энергией 1,5 МэВ от углеродной подложки с переходным покрытием А; время осаждения переходного слоя равно 240 с

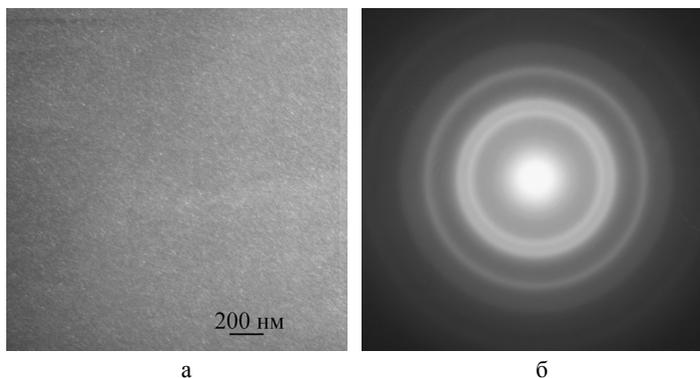


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение переходного слоя (а) и картина дифракции электронов от переходного слоя (б), сформированного в ускоренном режиме нанесения

Полученные электронно-микроскопические изображения (рис. 2) показали, что отдельные кристаллиты компонентов покрытия не могут быть отображены используемой методикой, что свидетельствует о нанокристаллической однородной

микроструктуре. На рис. 2 а представлено типичное электронно-микроскопическое изображение переходного слоя.

Размер зерен, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера, составляет около 4 нм. Отдельные кристаллиты покрытия плохо разрешаются на фотографии, что свидетельствует о мелкокристалличности слоя. На основе сильного уширения дифракционных пиков (рис. 2 б) основной фазы по сравнению с дифракционной картиной от поликристаллических слоёв данного материала с микронными размерами зёрен можно сделать вывод о наноструктурированности покрытия.

В образцах с покрытиями TiSiN, TiCrN не обнаружено фаз Si и Cr, что может свидетельствовать о замещении атомами Si и Cr атомов Ti в фазе нитрида титана. Кроме того, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об образовании твердого раствора азота в матричной аустенитной  $\gamma$ -фазе после нанесения покрытий на основе TiN (рис. 3).

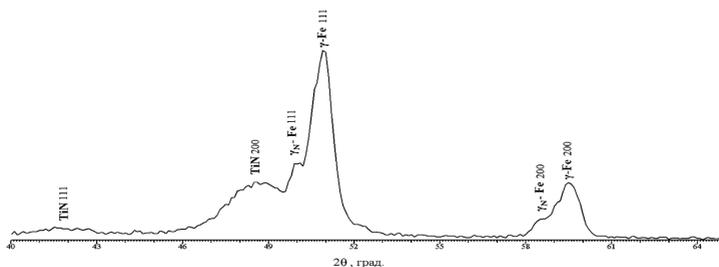


Рис. 3. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы (CoK $\alpha$ ) от поверхности нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием TiSiN

Отсутствие фаз нитридов Si и Cr (рис. 3) также подтверждается результатами электронной просвечивающей микроскопии, где их не было обнаружено.

Наибольшим значением микротвёрдости обладает покрытие TiAlN (№ 1) – 13280 МПа, а также покрытие TiAlN (№ 2). Измерения проводились при различных нагрузках для построения кривых, аппроксимирующих значения твёрдости на

случай малых нагрузок на индентор.

Наибольшая твёрдость была зафиксирована на покрытии TiAlN (рис. 4) на нержавеющей стали: 52 ГПа. Такую высокую твёрдость можно объяснить оптимальным содержанием алюминия (50%) и хорошим качеством нанесенного покрытия. В его составе зафиксирована минимальная концентрация кислорода. В случае содержания алюминия 25% наблюдается заметно меньшее значение микротвёрдости – 28 ГПа.

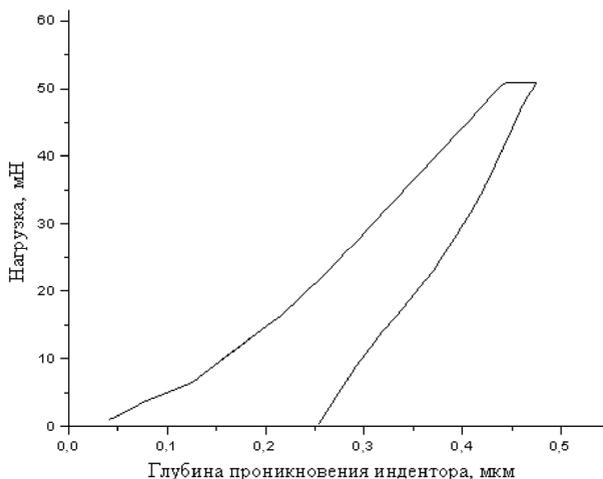


Рис. 4. Кривые нагружения–разгрузки для образца покрытия TiAlN (№ 1) на подложке из нержавеющей стали 12X18H10T

Из анализа спектров обратного резерфордского рассеяния для образцов TiAlN (№ 1) и TiAlN (№ 2) следует, что первой системе соответствует более высокая концентрация алюминия ( $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ ). Это соотношение металлических компонентов примерно равное 1:1, характерно и для состава исходной мишени  $Ti_{0,5}Al_{0,5}$ . С этим обстоятельством и может быть связано весьма высокое значение микротвёрдости.

**Закключение.** Легирование покрытий нитрида титана алюминием, кремнием или хромом приводит к значительному

повышению твёрдости наносимого покрытия. Так, например, микротвёрдость при легировании кремнием покрытий нитрида титана возрастает от 2600 МПа до 3800 МПа, а при легировании алюминием – соответственно до 13000 МПа. Это позволяет добиться высоких эксплуатационных характеристик покрытия.

Установлено наличие фазы твёрдого раствора азота в  $\gamma$ -Fe в образцах на нержавеющей стали 12X18H10T с покрытиями TiSiN, TiCrN. Фазы CrN не обнаружено в образце с покрытием TiCrN, также не обнаружено фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в образце с покрытием TiSiN. Это может свидетельствовать о замещении атомами Cr и Si атомов Ti в фазе нитрида титана с образованием твердого раствора с широкой областью гомогенности.

### Литература

1. Кавалейро А., Де Хоссона Д. Мир материалов и технологий. Наноструктурные покрытия М.: Техносфера, 2011. – 298 с.

2. Достанко А.П. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур концентрированными потоками энергии / А.П. Бурмаков и др. Монография под общ. ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко. Минск: Бестпринт, 2005. – 682 с.

3. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Мн., изд-во Университетское, 1987, 256 с. (translated by Gordon and Breach, NY-L-P, 1989, 225 pp.)

4. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. – 631 с.

5. Power diffraction file. Data cards. Inorganic section. Sets 1–34. JCPDS. Swarthmore. Pennsylvania. USA. 1948–1984.

6. Булычев С.И., Алевин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора М.: Машиностроение, 1990. – 35 с.

## **FORMATION OF HARD AND SUPERHARD THREE-COMPONENT NANOSTRUCTURED COATINGS BASED ON TITANIUM BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING**

**<sup>1</sup>Komarov F.F., <sup>1</sup>Pilko V.V., <sup>2</sup>Kukareko V.A., <sup>1</sup>Konstantinov S.V.**

<sup>1</sup>Institute of Applied Physical Problems A.N.Sevchenko BSU, Minsk,  
Republic of Belarus

<sup>2</sup>Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,  
Minsk, Republic of Belarus

We performed studies of the properties of the complex substrate - coating to establish the influence of alloying elements and their concentration on the performance of coatings. The objects of the study were coatings based on titanium nitride, doped with silicon, chromium and aluminum. Creating a smooth transition layer was carried out by changing supply of nitrogen into the vacuum chamber during the deposition process. The deposited coatings were TiN, TiSiN, TiCrN, TiAlN. A study of the structure, elemental and phase compositions of coatings were performed. The performance of deposited coatings was investigated also. The results obtained can be used in several applications of modern technology and engineering products, in space technology.

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЛЮМИНОФОРОВ

**В.С. Кортов, С.В. Звонарев**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б. Н. Ельцина»,  
г. Екатеринбург, Россия;  
[vskortov@mail.ru](mailto:vskortov@mail.ru), [s.v.zvonarev@ustu.ru](mailto:s.v.zvonarev@ustu.ru)

Рассмотрены основные фундаментальные особенности нанолюминофоров, обусловленные их структурным состоянием. Указанные особенности определяют ряд новых свойств, важных для применения нанолюминофоров. Среди них увеличение выхода люминесценции при возбуждении и повышение радиационной стойкости. Приводятся примеры исследования люминесцентных и дозиметрических свойств нанолюминофоров различного состава и их практического применения.

Интерес к свойствам наноразмерных материалов стимулировал интенсивное изучение особенностей свечения нанолюминофоров. В настоящее время исследования сконцентрировались на двух основных направлениях. Первое из них связано с поиском эффективных нанолюминофоров для светотехники и оптоэлектроники. Второе направлено на создание высокодозных люминесцентных детекторов ионизирующих излучений.

В настоящей работе приводится краткий анализ основных особенностей наноматериалов и обсуждается их применение в рамках указанных выше направлений.

Нанолюминофоры – это тип люминофоров, содержащих частицы в диапазоне 1–100 нм и включающий нанопорошки и компакты, изготовленные прессованием, нанокерамические материалы, а также пленки и покрытия, содержащие люминесцирующие нанокластеры, в том числе квантовые точки.

В настоящее время интенсивно изучаются наноструктурные аналоги известных микрокристаллических люминофоров и новые соединения.

К основным фундаментальным особенностям нанолюминофоров можно отнести высокую концентрацию поверхностных атомов и дефектов на многочисленных границах наночастиц. Они создают поверхностные центры захвата носителей заряда, которые являются аналогами объемных центров, однако имеют иную энергетическую глубину. Нарушение трансляционной симметрии и ограничение длины свободного пробега электронов размерами наночастицы изменяют правила отбора и вызывают появление новых оптических переходов, увеличение силы осциллятора и изменение времени затухания люминесценции [1, 2]. В случае квантово-размерных ограничений изменяется ширина запрещенной зоны и появляются новые энергетические уровни.

Указанные фундаментальные особенности нанолюминофоров определяют ряд свойств, важных для их практического применения. Можно ожидать в ряде случаев увеличения выхода люминесценции, поскольку в нанолюминофоре электрон-дырочные пары образуются внутри наночастицы и отделены друг от друга малым расстоянием. Реальным является уширение и смещение полос свечения, изменение температур пиков термолюминесценции (ТЛ), резкое сокращение времени послесвечения.

Для дозиметрических применений весьма значительным эффектом является повышение радиационной стойкости нанолюминофоров. Механизм этого эффекта не изучен, можно указать лишь возможные причины. Среди них – эффективный сток и аннигиляция дефектов на границах наночастиц, в результате чего замедляются процессы накопления радиационных дефектов в наноматериалах [3]. Кроме того, происходит ускоренная диссипация поглощенной энергии излучения из-за эффективной миграции электронных

возбуждений между соседними частицами, которая обусловлена сопоставимостью размеров наночастиц с длиной свободного пробега электронных возбуждений и длиной диффузии радиационных дефектов [3].

К специфике наноломинофоров относятся также способы их изготовления, основанные на получении нанопорошков различными методами, подробное описание которых приведено в литературе [4].

Конкретные преимущества наноломинофоров особенно явно проявились при исследованиях катодолуминесценции, используемой в плазменных панелях, электронно-оптических преобразователях, коллиматорных и проекционных ЭЛТ и в других объектах оптоэлектроники. Были установлены следующие преимущества наноломинофоров [5]:

- яркость свечения плотноупакованных слоев наноломинофоров может в 1,5–2 раза превышать яркость тонкослойных экранов и микрокристаллических слоев;

- наноломинофоры отличаются близкой к экспоненциальной формой кривых затухания и коротким послесвечением;

- рабочая плотность мощности возбуждения может значительно превышать предельную величину для микронных слоев люминофора;

- в 10–15 раз возрастает адгезионная прочность наноломинофорных покрытий к стеклоподложкам;

- минимальный размер электронного пикселя на экране не лимитируется дисперсным составом люминофора.

На рис. 1 приведены результаты наших измерений импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) серийного микрокристаллического (средний размер зерен 20–40 мкм) люминофора  $Zn_2SiO_4:Mn$  и его наноразмерного аналога (размер частиц 80–100 нм). Видно, что интенсивность ИКЛ нанопорошка выше в три раза.

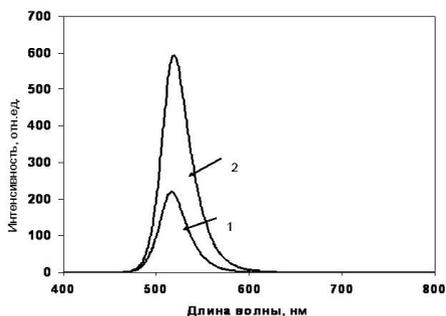


Рис. 1. Спектр ИКЛ промышленного люминофора ФГИ-520-1 (1) и его наноструктурного аналога (2)

Активные исследования нанолюминофоров для целей дозиметрии проводятся в последние годы. Люминесцентные и дозиметрические свойства ряда нанолюминофоров на базе традиционных и новых соединений уже частично исследованы. К ним относятся наноструктурные ЩГК –  $\text{LiF:Mg, Cu, P}$  [6], сульфаты –  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$  [7] и другие соединения. Как правило, люминесцентные и дозиметрические характеристики нанолюминофоров исследовались в сравнении с монокристаллами или микрокристаллическими порошками аналогичного состава. В наших экспериментах сопоставления указанных свойств проводилось с использованием анионодефектных монокристаллов и нанокерамик  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ . Выбранный материал широко используется в индивидуальной дозиметрии ионизирующих излучений. Установлены следующие общие закономерности:

- ТЛ пики нанокерамики сдвинуты в область высоких температур на  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  и уширены;
- интенсивность ТЛ пиков в керамике растет с увеличением размера наночастиц в интервале  $50\text{--}90\text{ нм}$ ;
- в спектре фотолюминесценции (ФЛ) наблюдаются интенсивные полосы свечения поверхностных  $\text{F}_s^+$  - центров, которые заметно уширены;

– у нанокерамик линейный выход ТЛ с увеличением дозы сдвинут в сторону высоких доз примерно на два порядка.

Рисунок 2 иллюстрирует различие в температурном положении ТЛ пиков монокристалла и наноструктурного образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . Дозовая характеристика ТЛ наноструктурной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  представлена на рис. 3. Известно, что дозовая характеристика монокристалла линейна в диапазоне  $10^{-6}$ – $10$  Гр. Из рисунка видно, что с использованием наноструктурной керамики возможны измерения высоких доз гамма-излучения до  $10^4$  Гр. Такие высокодозные нанокристаллические люминофоры весьма перспективны для использования в радиационных технологиях и при контроле радиационной стойкости материалов.

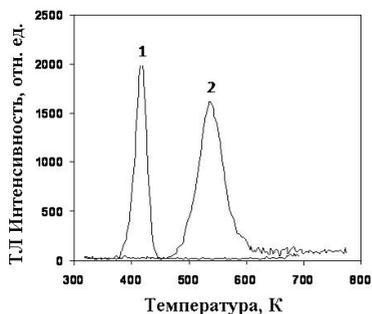


Рис. 2. Кривые ТЛ монокристаллического (1) и наноструктурного (2)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

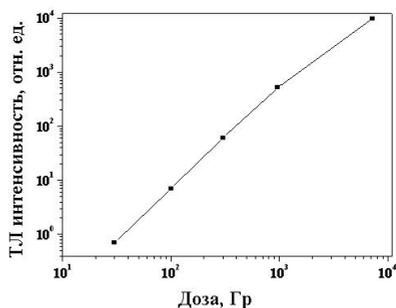


Рис. 3. Дозовая зависимость ТЛ пика при 680 К после гамма-облучения наноструктурного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

## Литература

6. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

7. Kortov V.S. Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection / V.S. Kortov // *Radiation Measurements*. 2010. Vol. 45. P. 512–515.

8. Ursaki V.V. Nanostructuring induced enhancement of radiation hardness in GaN epilayers / V.V. Ursaki [et al.] // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. P. 161908.

9. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 414 с.

10. Сошин Н.П. Нанометризация люминесцирующих материалов и качественные показатели изделий из них / Н.П. Сошин [и др.] // Тезисы докл. конф. «Нанотехнологии—производству-2006». 2006. Фрязино. С. 36.

11. Salah N. Thermoluminescence of nanocrystalline LiF:Mg,Cu,P / N.Salah [et al.] // *J. Luminescence*. 2007. Vol. 124. P. 357–364.

12. Salah N. Nanoparticles of BaSO<sub>4</sub>:Eu for heavy-dose measurements / N.Salah [et al.] // *J. Luminescence*. 2009. Vol. 129. P. 192–196.

## **PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NANOPHOSPHORS**

**Kortov V.S., Zvonarev S.V.**

Ural Federal University named after the first President of Russia  
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia;

Basic features of nanophosphors resulting from their structural state are discussed. These features determine some new properties, which are important for nanophosphor applications. They include the increase in the luminescence output under excitation and improvement of the radiation resistance. Results of our investigations into luminescent and dosimetric properties of nanophosphors of different compositions and their applications are given.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА КАК БАЗИС ИНЖЕНЕРНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**В.Н. Наумчик**

Республиканский институт профессионального образования  
г. Минск, Республики Беларусь;  
[viktor\\_n@list.ru](mailto:viktor_n@list.ru)

В преподавании физики – основной дисциплины, которая определяет качество инженерного образования, уделяется недостаточное внимание физическим демонстрационным и лабораторным экспериментам. Приведено обоснование и даны конкретные рекомендации по созданию научно-производственной лаборатории физического эксперимента, демонстрации.

Чтобы стать инженером, недостаточно открыть подходящий учебник и добросовестно изучить его. Современный инженер – это специалист, владеющий основами наук, умеющий видеть перспективу и тенденции развития той или иной технической отрасли, способный эффективно разрабатывать новые и оптимизировать существующие технические решения. Инженер – это прежде всего творческий специалист, способный разрабатывать принципиально новые решения (изобретения), и эта часть инженерного труда наиболее значима. Вот почему в структуре инженерного образования физика занимает ведущую роль.

Как и все мировоззренческие дисциплины, физику следует изучать с раннего детства и воспитать в себе гармонию физического образования. Физика многоаспектна: это прежде всего физический мир, который нас окружает, современное производство, сельское хозяйство, необъятные космические просторы, нанотехнологии и многое другое. Перспективы создания "кремниевой долины", современной ядерной

энергетики в Беларуси невозможны без развития физического образования в стране. Физика обладает своей драматической историей, ее творили лучшие умы человечества, что делает ее еще и культурологической дисциплиной.

Демонстрационное физическое оборудование является специфическим средством для овладения психомоторными навыками, связанными с той или иной учебной дисциплиной. Чтобы успешно решать физические или технические задачи, ученик должен отчетливо представлять тот или иной процесс, условия его протекания. Важно, чтобы учитель сам владел методом физического экспериментирования, только в этом случае он сможет что-то передать детям. Поэтому знакомство с физическим демонстрационным и лабораторным экспериментом – важнейший навык современного учителя физики. Этот навык складывается не только из цепочки большого числа дискретных реакций, но и из тех переходов, которые объединяют все эти реакции в единое целое. Следовательно, он есть более сложная деятельность, чем составляющие его элементы. Демонстрационный эксперимент — это не только иллюстрация отдельных явлений. Это обобщение целого класса явлений, итог, генерализация знаний, базис, на котором строятся новые знания. Демонстрационный физический эксперимент лежит в основе проблемного преподавания этой дисциплины и обеспечивает прочные знания учащихся.

К сожалению, в последние годы уровень физического образования в стране резко снизился. В числе основных недостатков качества обучения – неумение применять знания на практике: анализировать явления, идентифицировать их с имеющимися знаниями, интерпретировать теоретические данные применительно к конкретным явлениям, проводить самостоятельные исследования, используя научные источники. В школах мало проводится демонстрационных и лабораторных опытов, ослабла подготовка учителей к проведению опытов на

уроке, да и экзаменационные материалы такой подготовки практически не требуют.

Как видим, специалисты выделяют множество причин. Остановимся на одной из них – отсутствии в школах, колледжах и вузах страны современного демонстрационного эксперимента. Имея обширную практику в создании и использовании “живого” физического опыта, считаю целесообразным создание в Беларуси центра (например, лаборатории “Наглядная физика” в структуре Национального института образования), основной задачей которого была бы разработка и создание этого обязательного компонента инженерного образования. Приборы для демонстрации физических опытов, как и учебники, должны создаваться специалистами, и стихийность в этом деле просто недопустима. Опыт производства таких приборов в Беларуси имеется.

Основные задачи лаборатории:

- обеспечить разработку и создание современных средств лекционных демонстраций по физике, визуального дидактического материала для всех типов учебных заведений на основе достижений педагогической эргономики;

- осуществлять эксперименты, которые можно использовать как качественный иллюстративный материал в школьных и вузовских учебниках и учебных пособиях;

- разрабатывать компьютерные демонстрации физических явлений;

- осуществлять профориентационную работу среди школьников и пропаганду физических и инженерных знаний;

Кроме того, лаборатория – это специфическая база для подготовки студентов-педагогов, магистрантов и аспирантов, база их педагогической практики. Она позволяет:

- а) познакомиться с современным арсеналом демонстрационного оборудования для средних школ, колледжей и вузов;

б) отразить историю развития отдельных направлений физики и техники;

в) выявить взаимосвязь и взаимообусловленность научных исследований по физике и учебного процесса по физике;

г) осуществлять повышение квалификации преподавателей средних учебных заведений и вузов республики, в том числе и специалистов по внеклассной работе с детьми;

д) осуществлять подготовку школьников к участию в международных олимпиадах по физике;

е) развивать международные контакты, направленные на совершенствование методики преподавания физики;

ж) творческая лаборатория для магистрантов и аспирантов в области совершенствования методики преподавания физики.

Имеющийся опыт работы позволяет обеспечить учебные заведения страны дешевыми и качественными средствами обучения и на практике реализовать импортозамещение в области производства средств обучения.

Однако парадоксальным представляется то, что на протяжении последних двадцати лет в нашей стране практически ничего не делается для создания экспериментальной базы по физике для средней и высшей школы. Бытует утверждение, что компьютеры смогут компенсировать недостаток приборов и устройств для демонстрации «живых» физических явлений. Это направление (виртуальный эксперимент) позволяет лишь дополнить, но не заменить реальный физический эксперимент.

Второе направление – закупка приборов физического эксперимента для школ и вузов за границей. В этом случае приходится идти на миллиардные расходы для того, чтобы не использовать собственный потенциал [1; 2].

Следует заметить, что использование демонстрационного физического эксперимента имеет большую историю. Еще в начале XX столетия учебные заведения Беларуси закупали оборудование для физических кабинетов по каталогам лучших

фирм Германии и России. Учителя могли не только показать учащимся разнообразные опыты по физике, но и приобщить их к самой науке, поскольку спектр демонстрационных возможностей приборов позволял демонстрировать новейшие достижения физической науки того времени.

Подчеркивая исключительную роль физического эксперимента в учебном процессе, профессор Московского государственного университета А.Б. Млодзеевский отмечал: «В экспериментальном курсе физики демонстрации не являются дополнением к словесному изложению курса, но представляют собой его неотъемлемую органическую составную часть. Эти демонстрации нельзя считать только формой преподавания, так как они являются не формой, а значительной частью содержания экспериментального курса. В смысле методическом демонстрации делают всякое явление яснее для слушателей, чем это сделало бы словесное описание, и содействуют более легкому усвоению и запоминанию фактов. При этом следует отметить важное обстоятельство, что хорошо поставленная демонстрация повышает интерес слушателей, действуя не только на их умственную, но и на эмоциональную сторону, на их воображение. Поэтому в демонстрации должно быть учтено не только ее учебно-методическое содержание, но и художественная форма. Демонстратор помимо знаний и экспериментальной техники должен обладать также в некоторой мере художественным вкусом и чутьем» [3].

Следует надеяться, что в настоящее время в Республике Беларусь имеются все возможности для успешной разработки и создания отечественного демонстрационного физического эксперимента. Для этого в рамках Министерства образования достаточно создать соответствующую научно-производственную лабораторию.

Деятельность этой лаборатории позволит широко пропагандировать физическую науку и технические достижения в республике и качественно изменить преподавание в средних

школах и вузах, а также осуществлять повышение квалификации преподавателей физики. Несомненно, лаборатория должна стать ведущим научно-учебно-производственным подразделением в республике, обеспечивая дидактическим материалом как средние учебные заведения различных типов, так и вузы, а также осуществляя разносторонние научные исследования в области методики преподавания физики.

### **Литература**

1. Наумчик В.Н. Наглядность в демонстрационном эксперименте по физике (Эргономический подход) / В.Н. Наумчик, А.М. Саржевский. Минск : Изд-во БГУ им. В. И. Ленина. – 1983. – 87 с.

2. Наумчик В.Н. Физика. Решение задач повышенной сложности / В. Н. Наумчик. Минск: Мисанта, 2003.— 320 с.

3. Млодзеевский А.Б. Лекционные демонстрации по физике. Вып. 1 / А.Б. Млодзеевский. – М.–Л. : ОГИЗ, 1948. – 172 с.

## **EXPERIMENTAL PHYSICS AS BASIS FOR ENGINEERING EDUCATION**

**Naumchik V.N.**

National Institute of Vocational Education of Belarus,  
Minsk, Belarus

The work is devoted to the development and implementation of the national laboratory of physical demonstration experiments. The author considers the physics as a core discipline that determines the quality of engineering education in the country. Provides specific recommendations for creating scientific and industrial laboratory of physical demonstration experiment.

## **ВЫСОКОДОЗНАЯ ДОЗИМЕТРИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВ ЭЛЕКТРОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$**

**С.В. Никифоров, В.С. Кортов, М.Г. Казанцева**

Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;

[s.v.nikiforov@ustu.ru](mailto:s.v.nikiforov@ustu.ru)

Исследована термолюминесценция (ТЛ) анион-дефектной наноструктурной керамики на основе  $Al_2O_3$ , облученной импульсным электронным пучком. Установлено, что оптимальным источником дозиметрической информации является интенсивность ТЛ пика при 590 К. Определены основные дозиметрические характеристики исследуемого материала: дозовая зависимость, воспроизводимость ТЛ отклика, фединг. Обоснована возможность применения данного материала для высокодозных измерений пучков электронов (до 6 кГр).

Импульсные сильноточные пучки электронов с энергией 100–300 кэВ и плотностью тока 10–2000 А/см<sup>2</sup> находят все большее применение в технологии производства электронных приборов, радиационной физике и материаловедении, при стерилизации медицинского оборудования, в решении ряда специальных научных и прикладных задач. При этом поглощенная доза ионизирующего излучения может достигать 1–100 кГр. Для оценки поглощенной дозы получил распространение метод термолюминесцентной дозиметрии. Большинство коммерческих ТЛ материалов характеризуются диапазоном регистрируемых доз, не превышающем 10 Гр, и не пригодны для высокодозной дозиметрии. Для решения этой задачи перспективным является использование наноструктурных термолуминофоров в связи с их высокой

радиационной стойкостью. В литературе описаны ТЛ свойства ряда наноматериалов, в том числе оксида алюминия [1–3]. В нашей работе [4] была показана возможность использования анион-дефектной наноструктурной керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для регистрации высоких (до 1 кГр) доз бета-излучений. Однако ТЛ и дозиметрические свойства данного материала после облучения сильноточными пучками электронов изучены слабо.

Целью данной работы являлось изучение дозиметрических свойств наноструктурной керамики оксида алюминия, облученной импульсным электронным пучком.

Наноструктурная керамика была синтезирована из нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 20–70 нм путем нагрева образцов до  $T \geq 1200$  °С в вакууме [4]. Полученные образцы содержали преимущественно  $\alpha$ -фазу, имели форму таблеток диаметром 10–15 мм и толщиной до 1 мм. Размер нанокристаллов в исследуемой керамике не превышал 150–200 нм [4]. Образцы облучались на воздухе при комнатной температуре электронным пучком ускорителя с длительностью импульса 2 нс и средней энергией электронов  $(130 \pm 1)$  кэВ при плотности тока  $60 \text{ А/см}^2$ . Поглощенная доза при облучении одним импульсом в месте расположения образца была определена расчетным способом и составила 760 Гр. Термолюминесценция измерялась с помощью ФЭУ-142.

На рис.1 приведены кривые термовысвечивания (КТВ) исследуемых образцов, облученных импульсными электронами, для доз 760 и 6080 Гр. Видно, что интенсивность ТЛ пика при 400–500 К, доминирующего при облучении малыми дозами [4], достаточно мала и меняется незначительно с ростом дозы. По этой причине данный пик не может быть использован для высокодозных измерений. Кроме того, на кривых наблюдаются пик А при 590 К и пик В при 780 К, связанные с глубокими ловушками. Интенсивность этих пиков существенно возрастает при увеличении дозы, что открывает возможности их использования в практической дозиметрии. Температуры этих

пиков остаются практически постоянными при изменении дозы, что позволяет предполагать наличие кинетики ТЛ первого порядка [5].

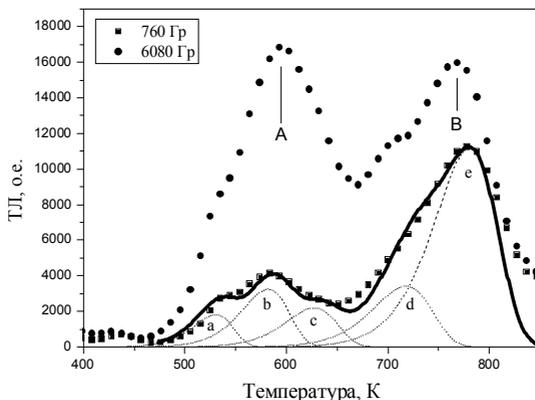


Рис.1. Кривые термовысвечивания наноструктурного оксида алюминия после облучения импульсными электронами (скорость нагрева 0,5 К/с). Символы – эксперимент, сплошная линия – результат аппроксимации

Энергия активации  $E$  и частотный фактор  $S$  ТЛ пиков А и В определялись путем разложения КТВ на элементарные пики первого порядка, описываемые стандартным кинетическим уравнением [5]. Результат разложения для дозы 760 Гр приведен на рис. 1. Видно, что ТЛ в диапазоне температур 450–800 К удовлетворительно описывается кривой, содержащей пять элементарных пиков, параметры которых приведены в таблице. Данный набор кинетических параметров удовлетворительно описывает КТВ и для других доз излучения (до 10 кГр). При этом погрешность аппроксимации экспериментальных КТВ, вычисленная согласно принятым в литературе критериям [5], не превышала 10 %.

Дозовые характеристики интенсивности ТЛ пиков А и В приведены на рис. 2. Видно, что для пика А характеристика линейна до 6 кГр. Для пика В относительное изменение

интенсивности ТЛ на единицу изменения дозы в указанном диапазоне существенно меньше, чем для пика А. Поэтому пик В не пригоден для дозиметрических измерений.

### Параметры ловушек, ответственных за ТЛ при $T = 450\text{--}800\text{ К}$ в наноструктурном $\text{Al}_2\text{O}_3$

Пик	$T_m, \text{ К}$	$E, \text{ эВ}$	$S, \text{ с}^{-1}$
а	530	1,19	$5 \cdot 10^9$
б	585	1,20	$5 \cdot 10^8$
с	630	1,30	$5 \cdot 10^8$
д	715	1,48	$4 \cdot 10^8$
е	780	1,63	$5 \cdot 10^8$

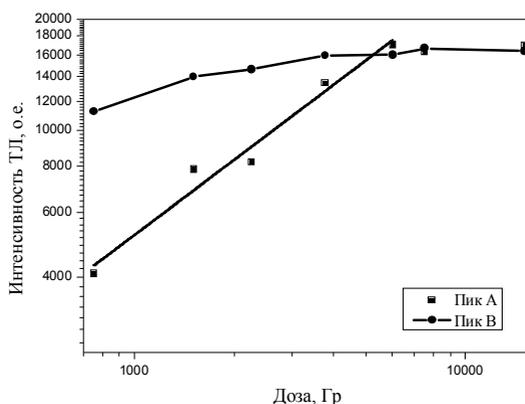


Рис. 2. Дозовые характеристики наноструктурного оксида алюминия, облученного импульсными электронами

Разброс показаний ТЛ отклика одного детектора, рассчитанный по данным десяти измерений интенсивности ТЛ пика А для дозы 6800 Гр, составил 6,7 %, что сравнимо со случайной погрешностью дозы облучения. Остаточный ТЛ сигнал, измеренный путем повторного нагрева образца, не превышал 1 %.

Важнейшей характеристикой ТЛ детектора является

фединг, характеризующий потерю дозиметрической информации при хранении. Для оценки фединга нами было исследовано изотермическое затухание ТЛ в реальном времени при высоких температурах (600 и 640 К) в интервале высвечивания пика А (высокотемпературный фединг). Полученные экспериментальные кривые достаточно хорошо аппроксимировались суперпозицией трех экспоненциальных функций, описывающих затухание ТЛ первого порядка кинетики [5]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 I_{0i} \exp(-S_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}t). \quad (1)$$

Параметры  $E_i$  и  $S_i$  соответствовали пикам а, b и с (таблицей). Погрешность аппроксимации не превышала 10 %, что свидетельствует о достоверности значений кинетических параметров, вычисленных по результатам разложения КТВ. Уравнение (1) использовалось для прогноза фединга исследуемых образцов за квартал при различных температурах. Расчет показал, что фединг не превышает 1 % при  $T = 20$  °С и 10 % при  $T=100$  °С. Последний результат свидетельствует о возможности применения детекторов на основе нанокерамического  $Al_2O_3$  для дозиметрии при повышенных температурах окружающей среды.

Таким образом, в данной работе исследованы основные дозиметрические характеристики термолуминофора на основе анион-дефектной наноструктурной керамики  $Al_2O_3$ , облученной сильноточным электронным пучком. Определены параметры ловушек, ответственных за ТЛ при 450–800 К. Показано, что данный материал характеризуется приемлемыми значениями воспроизводимости ТЛ отклика и фединга и может использоваться для оценки доз до 6 кГр.

### Литература

1. Salah N., Sahare P.D., Rupasov A.A. Thermoluminescence of nanocrystalline LiF:Mg,Cu,P // J. Luminescence. 2007. Vol. 124. P. 357–364.

2. Lochab S.P., Pandey A., Sahare P.D., Chauhan R.S., Salah N., Ranjan R. Nanocrystalline  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  for high dose measurement of gamma radiation // *Phys. Status Solidi (a)*. 2007. Vol. 204. P. 2416–2425.

3. Salah N., Khan Z.H., Habib S.S. Nanoparticles of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  as a sensitive thermoluminescent material for high exposures of gamma rays irradiations // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2011. Vol. 269. P. 401–404.

4. Kortov V., Nikiforov S., Vokhmintsev A., Gorelova E. Ionizing Radiation Detectors Based on Single Crystals and Nanostructured Ceramics of Oxygen-Deficient Aluminum Oxide / *Proceedings of 4th International Workshop on Individual Monitoring of Ionizing Radiation*. - Oarai (Japan) 2008. P. 31–40.

5. Chen R., McKeever S.W.S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. Singapore: World Scientific, 1997. – 560 p.

## **HIGH DOSE DOSIMETRY OF PULSE ELECTRON BEAM WITH USE OF NANOSTRUCTURED CERAMICS ON THE BASE OF $\text{Al}_2\text{O}_3$**

**Nikiforov S.V., Kortov V.S., Kazantseva M.G.**

Ural Federal University named after the first President of Russia  
B. N.Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Thermoluminescence (TL) of anion-defective nanostructured ceramics on the base of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiated by pulse electron beam was investigated. It was established that the optimum dosimetric information source is the TL peak intensity at 590 K. The basic dosimetric characteristics of the material under study (dose dependence, reproducibility of TL response, fading) were determined. The possibility of application of this material for high dose measurements of electron beam (up to 6 kGy) is proved.

УДК 541.13, 621.315.61, 621.382.002

## **ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ РС-ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОСТРОВКОВО-СЕТЧАТЫХ И СТОЛБИКОВО-МАТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь,  
[gorokh@bsuir.by](mailto:gorokh@bsuir.by)

Представлены основы технологии создания интегральных резистивных и емкостных элементов на основе островково-сетчатых и столбиково-матричных наноструктур, получаемых методом электрохимического анодирования тонкопленочной системы Al/Ta. Исследованы основные функциональные характеристики и проведен их сравнительный анализ с наиболее известными аналогами.

### **Введение**

В последние годы большой интерес приобрели исследования анодированных двухслойных систем, в частности Al/Ta, представляющих собой уникальные низкоразмерные металлоксидные наноструктуры, состоящие из нанопористого анодного оксида алюминия (АОА), оксидных nanoостровков, наностолбиков и нанопроводников в составе танталовой наносетки. Установлено, что наноструктура и свойства таких пленок зависят от толщины подслоя тантала. Если толщина подслоя тантала не превышает определенного значения (ограниченная толщина), то формируются локальные периодические наноразмерные диэлектрические неоднородности (островки), разделенные самоорганизованной сверхтонкой металлической сеткой, и образуются наноструктурированные металлодиэлектрические резистивные

пленки, имеющие островково-сетчатое строение [1]. Высокоомные свойства таких пленок обусловлены уменьшением эффективной толщины пленки металла и увеличением сопротивления металлической сетки вокруг оксидных островков [2]. Малые значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) достигаются за счет взаимокомпенсирующего влияния толщины и структуры исходного материала, морфологии, соотношения металлической и диэлектрической фаз, сжимающих или растягивающих напряжений в пленке. При использовании в анодированной системе Al/Ta пленки тантала, превышающей определённую толщину (неограниченная толщина), образуется композитная пленка со столбиково-матричной наноструктурой [3], в которой поры АОО заполнены столбиками анодного оксида тантала (АОТ) до поверхности [4].

Ранее были представлены результаты исследований островково-сетчатых и столбиково-матричных наноструктур, а также выдвинуты предположения об их использовании в качестве функциональных слоев для формирования пассивных элементов интегральных микросхем. В настоящей работе представлены основы технологии формирования интегральных резистивных и емкостных элементов на основе островково-сетчатых и столбиково-матричных наноструктур, получаемых методом электрохимического анодирования тонкопленочной системы Al/Ta.

### **Изготовление тонкопленочного резистора на основе островково-сетчатых наноструктур**

Последовательность технологического маршрута изготовления тонкопленочного резистора (ТПР) состоит из следующих технологических операций. На диэлектрическую подложку 1 последовательно наносят пленку тантала 2, слой алюминия 3 и защитную пленку тантала 4 (рис. 1, а). По рисунку контактных площадок ТПР формируют маски 5 из защитной пленки тантала 4 с помощью фотолитографии и

травления (рис. 1, б). Затем проводят пористое электрохимическое анодирование слоя алюминия 3 в 0,2 М растворе щавелевой кислоты, и реанодирование резистивной пленки тантала 2, при этом маски из защитной пленки тантала 5 окисляются и становятся масками из оксида тантала 6, а сплошная резистивная пленка тантала 2 преобразуется в металлооксидную резистивную, ячеистую пленку тантала со встроенными наноразмерными диэлектрическими неоднородностями – островками АОТ 7 под разделительным изоляционным слоем из пористого АОА 8, расположенным на пространстве вокруг контактных площадок ТПР 9 (рис. 1, в). Реанодирование резистивной пленки тантала проводят при напряжении  $E$ , величина которого определяется исходя из толщины пленки тантала. Затем наносят дополнительную

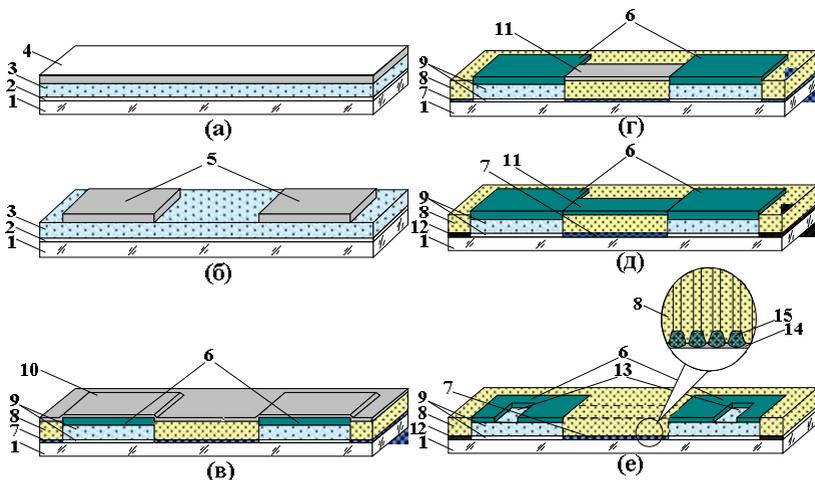


Рис. 1. Схематическое представление этапов изготовления тестового тонкопленочного резистора на основе островково-сетчатых наноструктур

пленку тантала. По рисунку резистивного слоя ТПР формируют маску 11 из тантала 10 с помощью фотолитографии и травления (рис. 1, г), проводят термическое доокисление участков

резистивной пленки тантала 12, не закрытых масками из защитной и дополнительной пленок тантала (рис. 1, д). Затем с помощью фотолитографии и травления вскрывают контактные окна 13 к обкладкам ТПР в масках 6 из термически окисленной защитной пленки тантала (рис. 1, е). Сопротивление островково-сетчатой пленки ТПР возрастает по мере увеличения напряжения реанодирования, что используется как для получения требуемого номинала сопротивления резистора, так и для прецизионной подгонки сопротивления резистора.

### **Изготовление тонкопленочного конденсатора на основе столбиково-матричных наноструктур**

При изготовлении тонкопленочного конденсатора (ТПК) соблюдают следующую последовательность операций. На диэлектрическую подложку 1 последовательно наносят токоподводящую пленку тантала 2, первый слой алюминия 3 и вспомогательную пленку тантала 4 (рис. 2, а). По рисунку нижней обкладки ТПК формируют маску 5 из вспомогательной пленки тантала 4 с помощью фотолитографии и травления, затем наносят второй слой алюминия 6 и защитную пленку тантала 7 (рис. 2, б). По рисунку переходного контактного столбика к нижней обкладке формируют маску 8 с помощью фотолитографии и травления (рис. 2, в). Затем в едином цикле проводят пористое анодирование обоих слоев алюминия в 0.2 М водном растворе щавелевой кислоты, реанодирование токоподводящей пленки тантала 2 и маски 5 и их термическое доокисление, что в результате приводит к образованию композитной диэлектрической пленки 9 над нижней обкладкой 10 ТПК и разделительного изоляционного слоя из пористого АОА 11 вокруг нижней обкладки 10 (рис. 2, г). Степень заполнения пор АОТ зависит от напряжения реанодирования. При этом планарная наноструктурированная оксидно-столбиковая пленка формируется при напряжении реанодирования равном соотношению  $E = kh_{\text{АВ}}$ , где коэффициент  $k$  равен 1,18 В/нм, а толщина анодируемой пленки

алюминия  $h_{Al}$  связана с толщиной тантала  $h_{Ta}$  соотношением  $h_{Al}=4.8 \cdot h_{Ta} - 3$ .

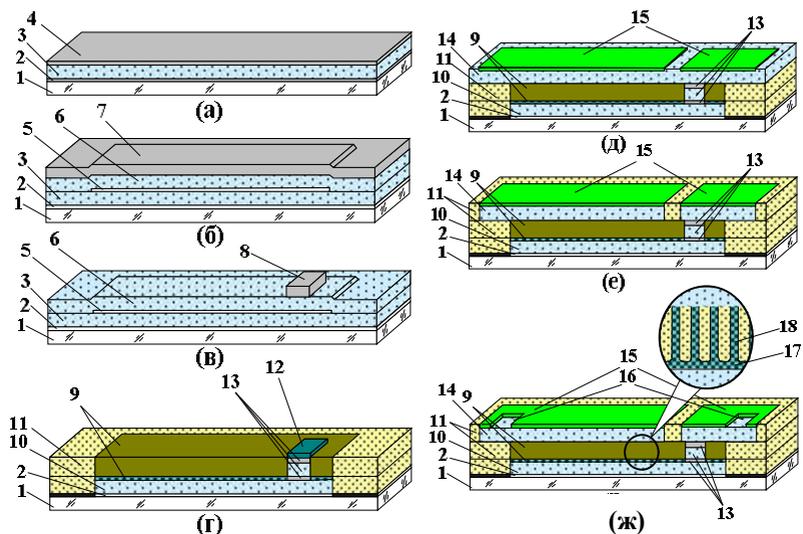


Рис. 2. Схематическое представление этапов изготовления тестового тонкопленочного конденсатора на основе столбиково-матричных наноструктур

С поверхности переходного контактного столбика 13 удаляют окисленную часть защитной маски 12. Верхнюю обкладку ТПК формируют с помощью селективного плотного анодирования, для чего наносят третий слой алюминия 14 и по рисунку верхней обкладки и контактной площадки к нижней обкладке формируют маски 15 из плотного АОА с помощью фотолитографии (рис. 2, д). Проводят пористое анодирование незащищенных участков третьего слоя алюминия 14 (рис. 2, е). Затем вскрывают контактные окна 16 к верхней обкладке и контактной площадке к нижней обкладке с помощью фотолитографии и травления масок из плотного АОА (рис. 2, ж). Требуемые значения удельной емкости ТПК задаются толщинами пленок алюминия и тантала, величины которых определяются расчетным путем.

## Функциональные характеристики тонкопленочных резисторов на основе островково-сетчатых наноструктур

Изготовлены тестовые ТПР по описанному маршруту с одинаковой топологией (размерами контактных площадок  $8 \times 3$  мм и резистивного слоя  $40 \times 0,1$  мм) и разными толщинами слоя алюминия и пленки тантала и соответственно разными режимами реанодирования.

На исследуемых ТПР измеряли сопротивление при разных температурах, определяли отклонения от номинала сопротивления, изменения сопротивления в течение 1000 часов, максимально пропускаемый ток и прикладываемое напряжение; рассчитывали мощность рассеивания  $P$ , температурный коэффициент сопротивления ТКС, коэффициент старения  $K_{СТ}$  и процент выхода годных ТПР. В таблице 1 приведены сравнительные результаты статистической обработки измеренных и рассчитанных параметров исследуемых ТПР.

Анализ представленных в табл. 1 результатов, показал, что на основе островково-сетчатых наноструктур, формируемых методом анодирования тонкопленочных систем Al/Ta, возможно

Таблица 1

### Параметры ТПР на основе островково-сетчатых наноструктур

Основные параметры ТПР					
$\rho$ Ом/кв	$P$ мВт/мм <sup>2</sup>	ТКС·10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup>	$K_{СТ}$ ·10 <sup>5</sup> Ом/ч	Отклонение номинала резистора, %	Выход годных, %
150	21,5	3	2,4	1,4	90
380	22,0	5	2,5	1,8	80
5800	24,0	8	2,4	2,9	85

создавать тонкопленочные ТПР с высоким выходом годных (до 90%), при этом управляемо подгонять номиналы резисторов в диапазоне 150–5800 Ом/кв с точностью не хуже 1,4% при высокой рассеиваемой мощности (до 25 мВт/мм<sup>2</sup>) и высокой термостабильности (до  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) в диапазоне температур 213–403 К. Такой технологический подход приводит к улучшению эксплуатационных характеристик ТПР: расширению диапазона возможных удельных поверхностных сопротивлений, повышению термостабильности (снижению ТКС) и точности обеспечения номинала сопротивления, увеличению рассеиваемой мощности, повышению надежности и процента выхода годных ТПР.

### **Функциональные параметры тонкопленочных конденсаторов на основе столбиково-матричных наноструктур**

При изготовлении ТПК на основе столбиково-матричных наноструктур варьировали толщину второго слоя алюминия и соответственно толщину токоподводящей, вспомогательной и защитной пленок тантала, в результате чего толщина диэлектриков соответственно менялась. Все конденсаторы имели одинаковую топологию (размеры верхних обкладок составляли 1 мм<sup>2</sup>). На изготовленных ТПК измеряли емкость  $C$ , пробивное напряжение, ток утечки  $I_y$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , а также рассчитывали диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , электрическую прочность конденсаторного диэлектрика  $E_{пр}$  и процент выхода годных ТПК. В табл. 2 приведены результаты статистической обработки результатов измерений и вычислений.

Из таблицы 2 видно, что исследуемые ТПК имеют удельную емкость в диапазоне 100–700 пФ/мм<sup>2</sup> при диэлектрических потерях не хуже  $3 \cdot 10^{-3}$ , электрическую прочность  $3,5 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  и токи утечки до  $3 \cdot 10^{-11} \text{ А}$ . При этом функциональные параметры ТПК на основе столбиково-матричных наноструктур превосходят характеристики

известных аналогов: диэлектрическая проницаемость композитного диэлектрика не зависит от его толщины и в 1,7 раза больше, электрическая прочность в 1,5 раза выше, токи утечки примерно на два порядка меньше, диэлектрические потери примерно на порядок меньше, а выход годных в 1,6 – 1,8 раза выше [5].

Таблица 2

**Параметры ТПК на основе столбиково-матричных наноструктур**

Толщина диэлектрика ТПК, мкм	Основные параметры ТПК					
	C, пФ	$\epsilon$	$E_{пр}$ , МВ/см	$I_y$ $10^{11}$ А при напряженности поля 1,0 МВ/см	$tg\delta \cdot 10^3$	Выход годных, %
1,0	112	12,6	3,5	3	5	80
0,7	159	12,6	3,5	4	5	85
0,4	279	12,6	3,5	4	4	90

Таким образом, применение в ТПК композитного диэлектрика, состоящего из АОА и АОТ с периодической низкоразмерной внутренней структуризацией, приводит к улучшению эксплуатационных характеристик ТПК: возрастанию удельной емкости вследствие увеличения  $\epsilon$ , повышению электрической прочности и уменьшению токов утечки. Планарность топологических слоев ТПК дополнительно уменьшает дефектность диэлектрика и топологических слоев ТПК, повышает надежность и выход годных изделий.

**Заключение**

Разработаны конструктивно-технологические принципы изготовления прецизионных термостабильных резистивных и емкостных элементов интегральных микросхем на основе анодированных тонкопленочных систем Al/Ta с образованием

островково-сетчатой и столбиково-матричной наноструктуризацией композитной пленки. Изготовлены тестовые ТПР и ТПК, исследованы их основные функциональные характеристики и проведен сравнительный анализ с известными аналогами.

Результаты практической реализации показали, что разработанные методы позволяют получить высококачественные планарные ТПР и ТПК, обладающие расширенным диапазоном возможных удельных сопротивлений, повышенной термостабильностью и минимальным разбросом номиналов сопротивления, увеличенной рассеиваемой мощностью, повышенной электрической прочностью и минимальными токами утечки, повышенной надежностью и процентом выхода годных.

Установлено, что для ТПР величины удельных сопротивлений соответствуют расчетным с точностью 1,8 %, что в 55 раз лучше; мощность рассеивания оказывается в два раза выше; ТКС – примерно на два порядка меньше, коэффициент старения – в два раза меньше, а выход годных – в четыре раза выше по сравнению с аналогичными резисторами. У ТПК на основе столбиково-матричных наноструктур диэлектрическая проницаемость диэлектрика не зависит от его толщины и оказывается в 1,7 раза больше; электрическая прочность – в 1,5 раза выше; токи утечки – примерно на два порядка меньше, диэлектрические потери – примерно на порядок меньше, а выход годных – в 1,6 – 1,8 раза выше, чем у ТПК, изготовленных по традиционной технологии.

### **Литература**

1. Wagner S. R. A 2500  $\Omega/\square$  tantalum thin film resistor for silicon integrated circuits / M. J. Walker // Electron Devices Meeting, 1965 International. 1965. Vol. 11. P. 37.
2. Mozalev A. M. Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor /

A. Surganov, S. Magaino // *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 44. P. 3891.

3. Surganov V. Planarized thin film inductors and capacitors for hybrid integrated circuits made of aluminum and anodic alumina // *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*. 1994. Vol. 17. P. 197.

4. Mozalev A. M. Anodic film growth on Al layers and Ta–Al metal bilayers in citric acid electrolytes / G. Gorokh, M. Sakairi, H. Takahashi // *J. of Materials Science*. 2005. Vol. 40. P. 6399.

5. Mozalev A. M. Structure, morphology, and dielectric properties of nanocomposite oxide films formed by anodizing of sputter-deposited Ta-Al bilayers / M. Sakairi, H. Takahashi // *J. of the Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151. P. F257.

6. Mozalev A. M. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si/A. J. Smith, S. Borodin, A. Plihaika, A. W. Hassel, M. Sakairi, H. Takahashi // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 935–945.

## **THIN FILM INTEGRATED RC-ELEMENTS BASED ON THE HILLOCK-LATTICE AND COLUMN-MATRIX NANOSTRUCTURES**

**Pligovka A.N., Gorokh G.G.**

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
Minsk, Belarus

The manufacturing processes of integrated resistive and capacitive elements based on the hillock-lattice and column-matrix nanostructures obtained by the electrochemical anodization of bilayer system Al/Ta are presented. The basic functionality is study and comparative analysis of RC – elements parameters with the most famous analogues is conducted.

**МИКРОМИНИАТЮРНЫЕ ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ  
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ИЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР  
КАК ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СОВРЕМЕННЫХ  
УСТРОЙСТВ МИКРОМАГНИТОЭЛЕКТРОНИКИ**

**В.И. Прокошин<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>2</sup>,  
А.П. Драпезо<sup>3</sup>, В.А. Ярмолович<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований г. Минск, Беларусь;

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

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> ООО «НТЦ Вист групп сенсор» г. Минск, Беларусь

На примере микроминиатюрных преобразователей Холла из эпитаксиальных пленок АЗВ5 на полуизолирующем арсениде галлия, разработанных авторами, рассмотрены датчики и устройства, которые были использованы в различных отраслях: космической, автомобильной, автоматике, приборостроении.

В последнее десятилетие в результате синтеза современной микроэлектроники, точного машиностроения и микротехнологий возникло новое направление [1] – микромагнитоэлектроника. Развитие микромагнитоэлектроники позволяет разрабатывать и производить современные магнитоэлектронные устройства и приборы.

В этом отношении представляют интерес наши работы в области создания прецизионных механоэлектрических преобразователей для контроля положения подвижных исполнительных механизмов сканирующих систем космической аппаратуры. Многолетний опыт сотрудничества с Институтом космических исследований РАН (Россия) показал высокую эффективность использования эффекта Холла для создания прецизионных механоэлектрических преобразователей.

Разработанные устройства хорошо себя зарекомендовали на стадии предполетных испытаний в космическом аппарате «Марс-96», в реальном полете «Марс Экспресс» и др. Уникальность механоэлектрических преобразователей проявилась в прецизионном соблюдении всех функциональных технических характеристик на протяжении длительной эксплуатации в сложных космических условиях. Изделия прошли опытную эксплуатацию в условиях космического вакуума и сверхнизких температур.

Использование эффекта Холла дает возможность конструирования различного рода прецизионных преобразователей механических перемещений повышенной стабильности и надежности. В настоящее время разработаны прецизионные механоэлектрические преобразователи положения исполнительных механизмов для ряда приборов, которые могут быть установлены в космических аппаратах, а именно сенсоры положения сканирующих узлов для геостационарных спутников, датчиков положения исполнительных органов измерительных приборов для космических научных программ. На рис.1 и 2 представлены некоторые из таких устройств.



Рис.1. Сенсор магнитного поля для космических аппаратов



Рис. 2. Датчик угла поворота

Для развития микромагнитоэлектронной техники требуется разработка, создание и обеспечение промышленного

производства микроминиатюрных магнитоэлектронных устройств. Эти устройства состоят из первичного магниточувствительного элемента, источника магнитного поля и схемы обработки электрического сигнала, которые объединены в едином корпусе и создаются с применением групповой (интегральной, гибридной или твердотельной) технологии. Анализ тенденций развития современных датчиков и устройств, использующих в качестве «рабочей среды» магнитное поле, показывает необходимость изготовления высокостабильных и микроминиатюрных преобразователей Холла (МПХ) на основе гетероструктур  $A^3B^5 - i - GaAs$ , из которых особенно перспективны  $n - InSb - i - GaAs$  (вследствие высокой подвижности носителей заряда), в том числе наноразмерные сэндвич-структуры типа  $InBi$  в эпитаксиальной пленке  $InSb$ , заменяющие технологически сложные процессы контролируемого легирования пленок  $InSb$  до необходимой концентрации электронов  $n$  такими элементами, как олово или теллур. Разработка микроминиатюрных преобразователей Холла из такого рода гетероструктур была выполнена авторами.

Изготовление малодефектных гетероструктур  $n - InSb - i - GaAs$  с ориентацией (110) состояло в уменьшении толщины гетероэпитаксиальной пленки антимонида индия с 7–9 мкм до 2–3 мкм за счет снижения толщины высокодефектного переходного слоя. Для этого в процессе напыления на подложке применялось двухступенчатое термическое напыление в вакууме с принудительной очисткой поверхности адсорбированного поверхностного слоя атомов кислорода, азота и других примесей, образующихся при подготовке поверхности пластины полуизолирующего арсенида галлия для напыления. На первом этапе роста магниточувствительного слоя формируется гетероэпитаксиальная структура  $n-InSb-i-GaAs$  со сверхтонким магниточувствительным слоем  $InSb$  толщиной 0,25–0,5 мкм. Температура подложки при этом превышает температуру плавления  $InSb$  на 30 – 40 °С. Затем подложка

медленно охлаждается, дальнейший эпитаксиальный рост происходит из молекулярного пучка при температуре 520–530 °С и формируется слой антимонида индия толщиной до 2–3 мкм. При этом скорость осаждения не более 0,02 мкм/с. Затем проводится термический отжиг в течение 1 ч при температуре 450 °С без вскрытия вакуумной камеры с последующим медленным охлаждением.

Наноразмерные сэндвич-структуры типа InBi в эпитаксиальной пленке InSb получались следующим образом. Заготовки n-InSb-i-GaAs вакуумировались в кварцевой ампуле вместе с навеской висмута и подвергались термическому отжигу, при котором происходит процесс диффузионного насыщения висмутом и образуется пленочный сэндвич n-InSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> – n-InSb-i-GaAs (пленочные образцы с неравномерным распределением висмута по глубине (рис. 3).

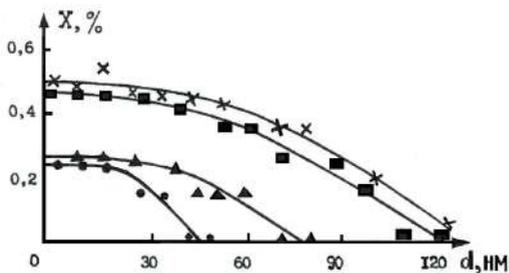


Рис. 3. Профили распределения висмута по глубине при температурах 290, 330, 370 и 400 °С соответственно (снизу вверх). Время насыщения – 2 ч

При этом использовался метод расчета спектров обратного резерфордского рассеяния (RBS) ионов гелия с энергиями 1,4 МэВ. Съёмка RBS-спектров неканализованного излучения проводилась в вакуумной камере при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  Па, диаметре пучка 1 мм, энергии 5,44 кэВ/канал. Детектор находился под углом 170° относительно первичного пучка. Технологический процесс изготовления МПХ показан на рис. 4.



Рис. 4. Технологический процесс изготовления МПХ

Увеличение температуры насыщения приводит к росту концентрации висмута в приповерхностных слоях. В то же время наблюдается неравномерное распределение висмута по толщине пленки, причем максимальная глубина его проникновения не превышает 100–120 нм.

Основные технические характеристики МПХ близки к приведенным в [2]. МПХ из  $n$ -InSb -  $i$ -GaAs успешно прошли испытания на следующие дозы и виды радиационных излучений при сроке активного существования в космосе 5 лет (электроны ЕРПЗ – не менее  $2,0 \cdot 10^7$ , протоны ЕРПЗ, СКЛ и ГКЛ – не менее  $1,1 \cdot 10^4$ ). Последние испытания в 2009 г. (стойкость к ВВФ – более 2,5 Мрад). Относительные изменения основных параметров МПХ, подвергнутого радиационному воздействию дозой облучения 500 крад. с энергией до 1,25 МэВ, не превышали 1,0 %.

Облучение МПХ проводилось источником  $\gamma$ -лучей  $Co^{60}$  в  $\gamma$ -установке «Исследователь». Работа ее основана на использовании гамма-излучения радиоактивного изотопа  $Co^{60}$  со средней энергией квантов около 1,25 МэВ. Установка представляет собой свинцовый контейнер диаметром около 1 м и высотой 2 м. Расположенный на станине контейнер состоит из корпуса и крышки. В центре контейнера имеется облучатель в

виде кассеты с источником излучения  $Co^{60}$ , в которой находятся 36 источников излучения, общей активностью 30000 Кюри. Мощность экспозиционной дозы гамма-излучения в рабочей камере составляет  $2,0 \cdot 10^6$  рентген/ч. Объем рабочей камеры равен  $4200 \text{ см}^3$ .

Облучение электронами проводилось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4. Быстрые электроны непосредственно из электропровода попадали на кассету с МПХ. Попадание пучка на МПХ и его точная фокусировка осуществлялась при помощи цилиндра Фарадея, который одновременно служил и для замера тока пучка.

На рис. 5–8 показаны созданные авторами устройства с МПХ, используемые в автомобилестроении.



Рис. 5. Датчик уровня топлива



Рис. 6. Электронная педаль



Рис. 7. Датчик деформации



Рис. 8. Датчик загрузки самосвала

## Литература

1. Бараночников М.Л. Микромагнитоэлектроника. Т.1. Принципы функционирования основных изделий

микромангнитоэлектроники // Под общ. ред. доктора физ.-мат. наук, проф. В.Н. Мордковича М: ДМК Пресс, 2001. – 544 с. ил. (Сер. «Учебник» ISBN 5-94074-078-2) Электронная версия. – 373 с.

2. Прокошин В.И., Ярмолович В.А., Драпезо А.П., Шилагарди Г. Синтез и исследование свойств полупроводниковых структур n-InSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>-i-GaAs, в том числе легированных теллуrom, перспективных для изготовления высокостабильных миниатюрных элементов Холла // Сб. док. Междунар. науч. Конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела», 18-21 октября 2011 г., Минск, В 3-х т. Т. 3 А.Н. Вркисин, С. 208–210.

**SUBMINIATURE GALVANOMAGNETIC CONVERTER  
FROM HETEROSTRUCTURES DEVELOPMENT AS A KEY  
ELEMENTS OF DEVICES  
OF MIKROMAGNITOELEKTRONIKS**

**<sup>1</sup>Prokoshin V.I., <sup>2</sup>Uglov V.V.,  
<sup>3</sup>Drapezo A.P., <sup>2</sup>Yarmalovich V.A.**

<sup>1</sup>Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research  
Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>LLC «NTC Whist group sensor» Minsk, Belarus

On the example of microminiature converters Hall of epitaxial films A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> on semi-insulating gallium arsenide, developed by the authors, considered sensors and devices, that have been used in various industries: aerospace, automotive, automation, instrumentation.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЕРМЕНТНЫХ СИСТЕМ  
И РЕФЛЕКСНО-СЕНСОРНЫХ МОДУЛЕЙ  
В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА**

**Н.И. Ходаковский, А.И. Золот, П.А. Мержвинский**  
Институт кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины,  
г. Киев, Украина;  
[nhodak@ukr.net](mailto:nhodak@ukr.net)

Метод использования магнитометрических приборов для изучения работы наноструктур при взаимодействии ферментных систем и рефлексно-сенсорных модулей в организме человека дает возможность разрабатывать и учитывать основные схемы корректировки их состояния. Такой подход позволяет не только лечить больных, но и проводить разблокировки информационно-энергетических уровней метаболизма молекулярных систем на уровне ферментных комплексов.

Целью работы было исследование особенностей применения сверхчувствительных магнитометрических приборов для диагностики состояния рефлексно-сенсорных подсистем (РСП) организма человека. В работе исследовались наноструктуры ферментных систем, представляемых белковыми комплексами с размерами от единиц до десятков нанометров. Авторы исходили из того, что разработка нового поколения эффективных приборов для диагностики и коррекции физиологических систем невозможна без определения физической природы носителя информации, который соединяет физиологические системы и органы с поверхностью кожи и с внешней средой. Недостаточность информации о механизмах влияния на органы и системы не позволяет развивать методы диагностики. Электрическая составляющая сигнала позволяет

также полностью объяснить, почему электропроводность в РСП организма коррелирует с активностью химических реакций определенных ферментных систем организма [1]. В данном исследовании рассматриваются РСП, по своему механизму действия близкие к действию биологически активных точек на поверхности тела человека.

Современный уровень исследований в области как молекулярных и клеточных структур, так и систем организма на уровне органов и систем позволяет говорить о действии геномов на клеточные структуры и их управляющее воздействие на организм человека [2]. Изучение основных особенностей действия ферментных систем на состояние РСП организма может быть аргументом для определения уровня динамики ферментных систем. Оценка указанного уровня может быть определена термодинамическим потенциалом. Приведем обоснование такого подхода.

Рассмотрим необходимые условия существования макросостояния вещества. Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию вещества, характеризуется термодинамической вероятностью его состояния, т. е. без затраты работы извне система может переходить только с менее устойчивого состояния в более устойчивое. Такое положение вытекает из того, что в химических процессах одновременно действуют две тенденции – стремление частиц объединиться за счет простых связей в более сложные, что уменьшает энтальпию системы, и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию [3].

Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $T\Delta S$ ). Поскольку  $\Delta H$  измеряется в кДж/моль, а  $\Delta S$  – в кДж/(моль·К), то для количественного сопоставления указанных тенденций в одинаковых единицах измерения необходимо умножить  $\Delta S$  на  $T$ . Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при

постоянных температуре  $T$  и давлении  $P$ , отражается изменением изобарно-изотермического потенциала  $G$  или свободной энергии Гиббса. В дальнейшем этот потенциал будем называть термохимическим.

Для подтверждения этого были проведены эксперименты по выявлению корреляции колебаний магнитного и электрического полей. Корреляция колебаний магнитного поля и электропроводности подтверждена с помощью СКВИД-магнитометра (магнитометра на основе сверхпроводящего квантового интерференционного прибора). При этом для обработки соответствующими программами в компьютер одновременно по разным каналам подавался сигнал с высокоточного прибора, измеряющего электропроводность в зоне РСП, и сигнал со СКВИДа, ориентированного на ту же РСП [2].

Результаты измерений значений электропроводности и магнитного поля в РСП тела человека были использованы при построении графиков колебаний относительных значений магнитного  $B_{отн} = B_i/B_{макс}$  и электрического  $E_{отн} = 2E_i/E_{макс}$  полей, где  $i = 1, 2, \dots, 12$  – номера условных точек измерений (рис.1).

Ведущим по мощности среди перечисленных сигналов был кардиосигнал. Однако кардиосигнал прежде порождает электрическое поле, распределенное по всему организму. Учитывая это, при различной электропроводности на разных участках и разных направлениях, а также изменение со временем электрического поля, реализуемого токовым диполем, направление которого не всегда совпадает с направлением электрического вектора сердца, можно прийти к выводу, что объемный характер электропроводности в зоне выбранной точки другой, чем в зоне сердца. Собственно, по этим причинам для снятия электрокардиосигнала измеряют не электропроводность, а напряжение, причем используется дифференциальный (с двух точек) сигнал.

Полученная гистограмма (рис.1) отражает изменение амплитуды магнитного сигнала, но не является совсем четким отображением наличия магнитного поля в измеренных точках РСП, находящихся на внутренней части ладони пациента. В точках, не связанных с выраженной электрической деятельностью

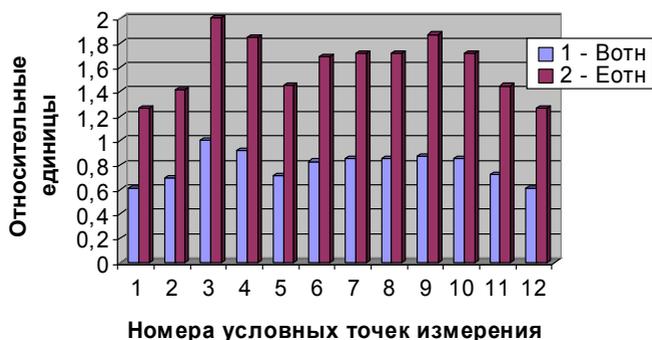


Рис. 1. Гистограммы изменений магнитного ( $B_{отн}$ ) и электрического ( $E_{отн}$ ) полей в рефлексно-сенсорных подсистемах тела человека во время эксперимента

на данном участке тела (ладони), не должно быть активной магнитограммы. Такое утверждение связано с тем, что даже учет наличия ионных токов (сумма их равна нулю) не может вызвать магнитную составляющую без добавления действия внешнего поля.

Как следует из проведенных экспериментов, можно выдвинуть предположение о том, что полученная кривая отражает наличие поля, порождаемого суммарным действием термохимических потенциалов. Принцип действия такого поля близок к действию линий магнитного поля, возникающего в пространстве измеряемых перемещаемых объектов [2]. Распространяющаяся в пространстве кривая термохимических потенциалов как бы несет потенциальную энергию еще не родившегося магнитного поля. Учитывая эффект пространственного взаимодействия термохимических

потенциалов, а также используя явление пространственной когерентности, вызванное воздействием магнитного поля Земли, появляется макроскопическая составляющая тензоров кривизны от действия термохимических потенциалов отдельных микро- и нанообъектов (молекул и атомов), которая фиксируется исключительно сверхчувствительным датчиком СКВИД-магнитометра как магнитная составляющая термохимических потенциалов.

Модули с РСП являются предвестниками будущих физиологических и биохимических процессов, которые могут наступить вследствие нарушений энергетических процессов при синтезе и событийных феноменах, программно разворачивающихся на разных стадиях жизнедеятельности различных физиологических и биохимических систем организма человека [4].

Рассматривая закономерности функционирования РСП, можно прийти к выводу, что это и есть конечные точки, отвечающие за ферментативные реакции в различных органах. Картина термохимических потенциалов запоминает картину таких ферментативных и других реакций в тканях человека и передает их на РСП, как бы сигнализируя о возможной надвигающейся болезни.

### **Литература**

1. Тыднюк В. З., Будник Н. Н., Ходаковский Н. И. Разработка приборов для измерения направления и величины энергетических потоков меридианов физиологических систем человека // Управляющие системы и машины. 2005. № 3. С. 35–42.

2. Тыднюк В. З., Алеев Л. С., Ходаковский Н. И. Полевые взаимодействия и особенности разработки устройств для диагностики и коррекции состояния биологически активных точек // Кибернетика и системный анализ. 2006. № 2. С. 157–165.

3. Bychkova A. V., Sorokina O. N., Shapiro A. B., Kovarski A. L. Spin Labels in the Investigation of Macromolecules Adsorption Open Colloid Science J. 2009. Vol. 2. P. 15–19.

4. Voitovych I. D., Zolot A. I., Khodakovskii N. I., Merjvinskii A. A., Merjvinskii P. A. Controlling the properties of nanostructure for creation of nanodevices with reproducible characteristics // XXXI Intern. Scientific Conf. “Electronics and Nanotechnology”. – Kiev, Ukraine, 12-14 April, 2011. P. 45.

### **RESEARCH OF NANOSTRUCTURES IN THE PROCESS OF INTERACTION OF ENZYME SYSTEMS AND REFLEX- SENSOR MODULES IN THE HUMAN BODY**

**Khodakovskiy N. I., Zolot A. I., Merjinskyi P. A.**

Glushkov institute of cybernetics NAS of Ukraine  
Kiev, Ukraine

Method of use of magnetometric devices for the study of work of nanostructures in the process of interaction of enzyme systems and reflex-sensor modules in the human body makes it possible to develop and consider the basic scheme of adjustment of their condition. This approach allows not only to treat patients, but also to conduct unblocking of information and energy levels of metabolism of molecular systems at the level of enzyme complexes.

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛСПИРТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

А.А. Шагинян<sup>1</sup>, П.К. Акопян<sup>1</sup>, Л.Г. Арсенян<sup>1</sup>, А.Г. Погосян<sup>1</sup>,  
В. С. Вихренко<sup>2</sup>, Я. Г. Грода<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Международный научно-образовательный центр НАН  
Республики Армения

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь;  
[groda@bstu.unibel.by](mailto:groda@bstu.unibel.by)

Рассмотрены результаты моделирования молекул поливинилспирта и поливинилпирролидона в водном растворе методом молекулярной динамики. Показано, что макромолекула поливинилспирта имеет сферическую форму диаметром около 5 нм, в то время как молекула поливинилпирролидона – угловатую форму и один из ее размеров (~7 нм) существенно больше двух других (~4 нм). Определены радиусы инерции макромолекул (1,97 и 2,16 нм соответственно). Оценены коэффициенты трансляционной и вращательной диффузии, которые оказались равными 0,03 и 0,008 нм<sup>2</sup>/нс и 0,01 и 7·10<sup>-6</sup> рад<sup>2</sup>/нс для макромолекул поливинилспирта и поливинилпирролидона, соответственно.

Поливиниловый спирт, или поливинилспирт (ПВС, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>), и поливинилпирролидон (ПВП, (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>) являются одними из наиболее широко используемых в различных областях науки и промышленности полимерных соединений. Оба полимера активно используются в медицине [1, 2]. В частности, первый из них используется в качестве лубриканта при изготовлении глазных капель и растворов для контактных

линз и в качестве эмболизирующего агента при нехирургическом лечении онкологических заболеваний. В свою очередь, наиболее известным медицинским применением ПВП является его использование в качестве заменителя плазмы крови. Препарат обладает высокой стойкостью и может вводиться больным вне зависимости от группы их крови. В последние годы макромолекулы ПВС рассматриваются в качестве возможных транспортных агентов по доставке лекарственных препаратов в живых организмах.

Учитывая интерес к указанным полимерам с научной и промышленной точки зрения, большую важность приобретает исследование их конформационного и динамического поведения. В то же время следует отметить, что физический эксперимент не предоставляет возможности получения полной детальной картины системы, позволяя сделать лишь общие предположения о ее макроструктуре. Методы компьютерного моделирования, в частности молекулярной динамики, дают возможность исследовать структуру системы, особенности ее динамики как визуально, так и при помощи анализа различных характеристических макро- и микропараметров.

В настоящей работе приводятся результаты анализа данных молекулярно-динамического моделирования, позволяющие оценить конформационные особенности и диффузионные характеристики исследуемых макромолекул.

Для моделирования молекул ПВС и ПВП методом молекулярной динамики (МД) были построены модели систем ПВС – вода и ПВП – вода. Построение моделей проводилось в несколько этапов. На первом этапе на основе общеизвестных кристаллографических параметров (длины валентных связей, величины валентных и торсионных углов и т. д.) были построены модели мономеров. На втором этапе методом репликации мономеров построены полимеры ПВС и ПВП, состоящие из 1024 и 408 мономерных звеньев соответственно, с общей молекулярной массой около 45 000 г/моль каждый.

Каждая модель была внедрена в водную среду, состоящую из 31 000 молекул воды. В итоге получены модели двух систем – ПВС/вода и ПВП/вода – с массовым концентрационным соотношением  $C_{\text{ПВС}}/C_{\text{ВОДА}} = C_{\text{ПВП}}/C_{\text{ВОДА}} = 1:13$ .

Моделирование проведено при комнатной температуре ( $T = 300$  К) и давлении в одну атмосферу. Его длительность соответствует 100 нс биологического времени при временном шаге интегрирования 0,5 фс.

Моделирование показало [3], что макромолекула ПВС имеет близкую к сферической форму диаметром  $\sim 5$  нм, в то время как молекула ПВП характеризуется наличием угловых элементов и один из ее размеров ( $\sim 7$  нм) существенно больше двух других ( $\sim 4$  нм). При этом можно отметить, что компактизация обоих полимеров происходит достаточно быстро – в течение начальных 15–25 нс. Различие равновесных форм полимеров обусловлено различием атомных групп, присоединяемых к углеродному скелету макромолекулы. В случае ПВС это достаточно малые ОН-группы, тогда как в ПВП присоединяется значительно больший радикал  $\text{NC}_4\text{H}_6\text{O}$ .

Радиусы инерции обоих полимеров (рис. 1) достаточно резко изменяются в течение первых нескольких наносекунд, после чего выходят на свои стационарные значения, равные 1,97 и 2,16 нм для ПВС и ПВП соответственно.

Для изучения статических корреляций в рассматриваемой макромолекуле на основе данных о положении каждого ее атома была предложена

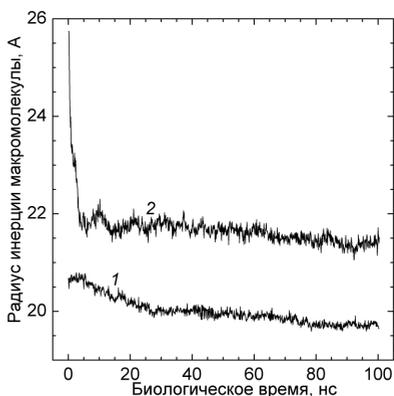


Рис. 1. Зависимость радиуса инерции молекул ПВС (кривая 1) и ПВП (2) от биологического времени моделирования

процедура конструирования ортонормированного базиса, связанного с каждым мономером.

Это позволило установить, что плоскости отдельных мономеров ориентированы относительно друг друга хаотичным образом. Полученный результат свидетельствует о высокой относительной подвижности мономерных звеньев, практически свободно вращающихся вокруг связей, соединяющих отдельные мономеры. В то же время угол между углеродной связью в мономере ПВХ и связью между мономерами является практически постоянным вдоль полимерной цепи и равным приблизительно  $70^\circ$ .

Коэффициенты трансляционной диффузии рассматриваемых полимеров  $D_{tr}$ , имеющих смысл коэффициентов самодиффузии, могут быть определены по данным моделирования смещения их центров масс с помощью соотношения

$$D_{tr} = \langle (\Delta \mathbf{r}_C)^2 \rangle / 6t, \quad (1)$$

где  $\langle (\Delta \mathbf{r}_C)^2 \rangle$  – средний квадрат смещения центра масс полимерной молекулы за время  $t$ .

Для улучшения статистики из всего интервала моделирования были образованы отрезки различной длительности со сдвигом начала отсчета времени и выполнено усреднение по полученным отрезкам [4]. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлены результаты нахождения среднего квадрата смещения центра масс молекулы ПВХ по 41 траектории длительностью 20 нс, полученной из исходной

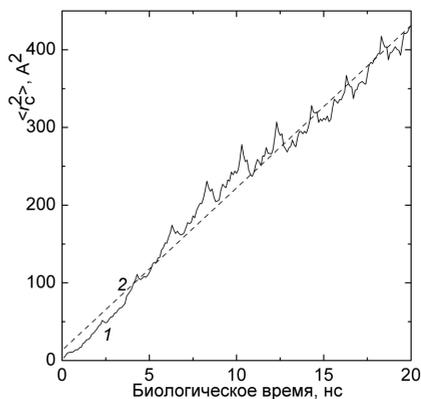


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата смещения центра масс молекулы ПВХ от биологического времени моделирования (кривая 1) и результат ее линейной аппроксимации (кривая 2)

траектории сдвигом начала отсчета времени на 2 нс. Аналогичный прием использован и при рассмотрении диффузии молекулы ПВП.

Для ПВС определенные таким образом значения коэффициента трансляционной диффузии лежат в интервале от 0,016 до 0,048 нм<sup>2</sup>/нс. При этом в области наиболее коротких траекторий (до 10 нс) наблюдается рост коэффициента диффузии. Траектории в 20 нс имеют достаточную длительность, поскольку в среднем центр масс за это время смещается на расстояние около 2 нм, сопоставимое с размером самой молекулы, и при этом среднеквадратичное смещение хорошо аппроксимируется прямой линией, что свидетельствует об удовлетворительной статистике, а смещение начала отсчета времени на 2 нс позволяет говорить о статистической независимости траекторий. Поэтому в качестве наиболее надежной оценки коэффициента трансляционной диффузии молекулы ПВС можно принять соответствующее этой длительности траекторий значение, равное 0,03 нм<sup>2</sup>/нс (3·10<sup>-11</sup> м<sup>2</sup>/с). Для ПВП разброс результатов существенно больший, и при усреднении по траекториям длительностью 20 нс результат близок к 0,008 нм<sup>2</sup>/нс.

Помимо этого по данным моделирования был вычислен тензор осевых моментов инерции каждой из макромолекул в системе координат, связанной с ее центром масс, что позволило численно проинтегрировать уравнение вращательного движения и оценить средний угол поворота макромолекулы

$$\Delta\varphi \cong \mathbf{J}_C^{-1} \sum_k m_k \mathbf{r}_k \times \Delta\mathbf{r}_k, \quad (2)$$

где  $m_k$ ,  $\mathbf{r}_k$ ,  $\Delta\mathbf{r}_k$  – масса, радиус-вектор и перемещение  $k$ -го атома молекулы относительно ее центра масс за достаточно малое время  $\Delta t$ . Это позволило определить коэффициент вращательной диффузии согласно соотношению

$$D_{\text{rot}} = \langle (\Delta\varphi)^2 \rangle / 6t. \quad (3)$$

Его численные значения оказались равными 0,01 и  $7 \cdot 10^{-6}$  рад<sup>2</sup>/нс для ПВС и ПВП соответственно.

В целом молекулярно-динамическое моделирование показало, что диффузионные свойства молекул полимеров ПВС и ПВП существенно различаются. Поступательное и вращательное движение молекулы ПВС соответствует представлениям об обычной диффузии, тогда как молекула ПВП демонстрирует субдиффузионное поведение с показателем степени, близким к 0,5. Это обуславливает снижение подвижности молекулы ПВП на рассматриваемых временных масштабах. Сопоставление результатов моделирования с гидродинамическими оценками показывает, что гидродинамическая теория недооценивает вклад эффектов трения при рассмотрении движения молекулы ПВС и оказывается неприменимой в случае молекулы ПВП.

*Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X11APM-002) и Государственного комитета по науке Министерства образования и науки Армении.*

### **Литература**

4. Stevens M. P. Polymer Chemistry: An introduction / M. P. Stevens. Oxford: Oxford University Press, 1990. – 326 p.

5. Chiellini E. Polymers in Medicine: Biomedical and Pharmaceutical Applications / E. Chiellini, R. M. Ottenbrite. USA: CRC Press, 1992. – 272 p.

6. Конформационные особенности молекулы поливинилспирта / А. Г. Погосян [и др.] // Тр. БГТУ. 2012. № 6 (153): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 48–50.

7. Трансляционная и вращательная диффузия молекул поливинилспирта и поливинилпирролидона в водном растворе / А. А. Шагинян [и др.] // Тр. БГТУ. 2013. № 6 (153): Физ.-мат. науки и информатика.

# CONFORMATIONAL AND DIFFUSION PROPERTIES OF POLIVINILALCOHOL AND POLIVINILPIROLIDON MOLECULES

<sup>1</sup>Shaginyan A.A., <sup>1</sup>Akopyan P.K., <sup>1</sup>Arsenyan L.G.,  
<sup>1</sup>Pogosyan A.G., <sup>2</sup>Vikhrenko V.S., <sup>2</sup>Groda Y.G.

<sup>1</sup>Internatinal scientific-educational center of NAS RA,  
Yerevan, Armenia

<sup>2</sup>Belarussian state technological university, Minsk, Belarus

The results of molecular dynamics modeling of the polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) molecules of 45 000 a.u. mass in water environment are considered. It is shown that the PVA macromolecule is of a spherical shape with a diameter around of 5 nm, while the shape of the PVP molecule is notched, around of 7 nm long and 4 nm in the other directions. The radius of gyration of the macromolecules is 1,97 and 2,16 nm, respectively. The translational and rotational diffusion coefficients are estimated to be around of 0,03 and 0,008 nm<sup>2</sup>/ns and 0,01 and 7·10<sup>-6</sup> rad<sup>2</sup>/ns for the PVA and PVP macromolecules, correspondently.

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР Ni–N

**Р.В. Шалаев<sup>1</sup>, А.М. Прудников<sup>1</sup>, В.Н. Варюхин<sup>1</sup>,  
С.В. Кутровская<sup>2</sup>, А.И. Линник<sup>1</sup>, С.М. Аракелян<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

НАН Украины, Донецк, Украина; [sharos@fti.dn.ua](mailto:sharos@fti.dn.ua)

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет

им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия; [1stella@mail.ru](mailto:1stella@mail.ru)

Методом магнетронного распыления синтезирован весь спектр наноструктурных пленок нитридов никеля (с фазы Ni до фазы Ni<sub>2</sub>N) и исследовано изменение их магнитных свойств. Обнаружено глобулярное строение парамагнитных фаз Ni<sub>3</sub>N и Ni<sub>2</sub>N, а также подтверждено ферромагнитное поведение фазы Ni<sub>4</sub>N.

В последние годы нитриды переходных металлов Fe, Co, Ni, привлекают большой интерес исследователей из-за своих уникальных физических свойств. Данные материалы имеют высокий потенциал практического применения в таких областях науки и техники, как полупроводниковая технология, магнитооптика, сенсорные и магнитные устройства хранения информации [1]. Как известно, внедрение азота в структуру переходных металлов позволяет активно управлять их свойствами, в частности магнитными. Но, к сожалению, нитриды металлов Ni и Co зачастую метастабильны и не все фазы их однозначно идентифицируются. В первую очередь это относится к никелю – хотя нитриды никеля активно исследуются уже более 70 лет, до сих пор нет подтвержденных данных для некоторых фаз Ni–N.

В настоящей работе методом магнетронного распыления никелевой мишени синтезирован целый ряд фаз нитрида никеля (Ni с твердым раствором азота, Ni<sub>4</sub>N, Ni<sub>3</sub>N и Ni<sub>2</sub>N), что было

подтверждено рентгеноструктурными исследованиями, и изучены их магнитные свойства.

Пленки никеля и нитрида никеля получали магнетронным распылением никелевой мишени (ОСЧ) на подложки из покровного и кварцевого стекла при температуре 180–350 °С в атмосфере Ag с добавлением от 2 до 100 об.% N<sub>2</sub>. Проводился рентгеновский дифракционный анализ этих пленок с использованием дифрактометра ДРОН-3 в CoK<sub>α</sub>-излучении, а также Брегг–Брентано дифрактометра Panalytical X'Pert MPD 1 в CuK<sub>α</sub>-излучении. Морфологию поверхности пленок и их толщину анализировали полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопией на приборе JEOL JSM-6490 LV, а также атомной силовой микроскопией (АСМ) при помощи зондовой нанолaborатории Ntegra Aura. Магнитные свойства пленок исследовали с использованием индуктивно-частотной установки [2].

Проведенный рентгеноструктурный анализ демонстрирует для получаемых образцов последовательный переход от образования чистого металлического никеля (кубическая фаза) и твердого раствора азота в никеле к нитридам никеля различной стехиометрии: Ni<sub>4</sub>N, Ni<sub>3</sub>N, Ni<sub>2</sub>N при повышении концентрации газообразного азота в ростовой атмосфере от 0 до 100 об.% [3] (рис.1). При концентрациях азота в газовой фазе выше 50 об.% наблюдается доминирование фазы Ni<sub>2</sub>N в структуре пленок (рис. 1).

Из XRD спектров видно [3], что при концентрациях азота в газовой фазе до 2 об.% пленки представляют собой чистую никелевую фазу или твердый раствор азота в никеле. Ферромагнитная фаза нитрида никеля Ni<sub>4</sub>N (ГЦК) устойчиво образуется при концентрациях азота в ростовой атмосфере не более 2-4 % и при дальнейшем повышении содержания азота замещается фазой Ni<sub>3</sub>N (ГПУ). При концентрациях азота в газовой фазе от 6 до 27–30 % в растущей структуре наблюдается только одна фаза Ni<sub>3</sub>N, которая однозначно идентифицируется по ряду рефлексов. При дальнейшем повышении концентрации азота появляются рефлексы новой фазы (рис. 1), которая была

идентифицирована нами как  $\text{Ni}_2\text{N}$  (ОЦТ). Данная фаза в литературных источниках встречается крайне редко [4] и к настоящему времени мало изучена. Интенсивность ее рефлексов возрастает при дальнейшем увеличении концентрации азота в ростовой атмосфере и максимальна при 100 %  $\text{N}_2$ . Такая пленка все еще содержит небольшое количество фазы  $\text{Ni}_3\text{N}$ , что видно из соответствующей рентгенограммы. Таким образом, при концентрациях азота в газовой фазе выше 30 об.% образуется гетерофазная система  $\text{Ni}_3\text{N} + \text{Ni}_2\text{N}$  с преобладанием последней фазы при повышении концентрации азота.

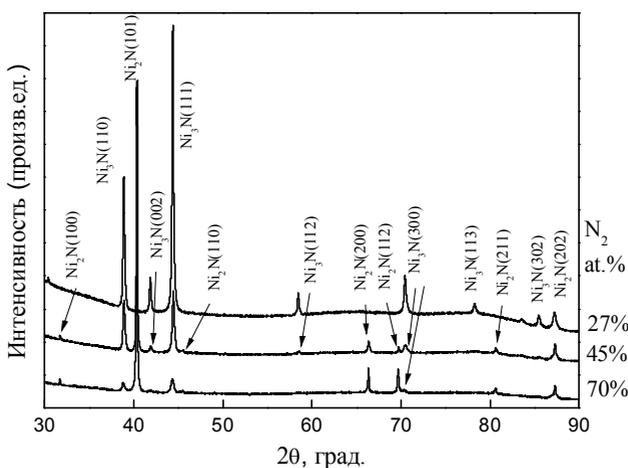


Рис. 1. XRD спектры пленок нитрида никеля, выращенных при концентрациях азота в ростовой атмосфере выше 20 об.%

Данные сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения показывают, что пленки, выращенные при концентрациях азота ниже 6 об.%, включают (твердый раствор азота в никеле и фаза  $\text{Ni}_4\text{N}$ ) и состоят из плотноупакованных наноколонн средним диаметром  $\sim 50\text{--}70$  нм [2]. С ростом содержания азота в газовой фазе выше 8 об.% (пленки, содержащие фазы  $\text{Ni}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_2\text{N}$ ) наблюдается заметное изменение

структуры пленок. Они имеют характерное глобулярное строение со средним размером элементов  $\sim 20\text{--}40$  нм и объединением отдельных глобул в агрегаты размером до 500 нм.

АСМ-микроскопия также демонстрирует эти особенности структуры образцов на рис. 2: колонарная (а) структура пленки, выращенной при концентрации азота  $\sim 0\%$  и глобулярная (б) структура пленки, выращенной в 100%-й атмосфере азота.

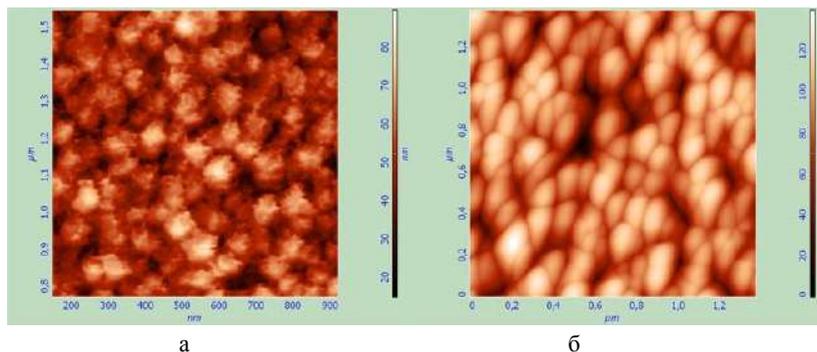


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок системы Ni-N, выращенных в атмосфере аргона (а) и азота<sub>2</sub> (б)

Сложная морфология поверхности получаемых образцов нитрида никеля подтверждается 3D-изображениями поверхности, полученными при помощи АСМ. На рис. 3 приведены 3D-изображения поверхности пленок, полученных в чистой атмосфере Ag (а) и чистой атмосфере N<sub>2</sub> (б). На рис. 3 а образец представляет собой пленку чистого никеля (с небольшим количеством растворенных атомов азота). Хорошо видно “острую” игольчатую структуру, сформированную отдельными тонкими наноколоннами. Гетерофазная пленка Ni<sub>3</sub>N + Ni<sub>2</sub>N на (рис. 3,б) отличается более плавными перепадами рельефа поверхности, характерной для глобул.

Исследование магнитных свойств пленок, полученных при содержании азота в ростовой атмосфере  $>6$  об.%,

(нитридные фазы  $\text{Ni}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_2\text{N}$ ) не обнаружило в них ферромагнетизма, что подтверждает выводы работы [5].

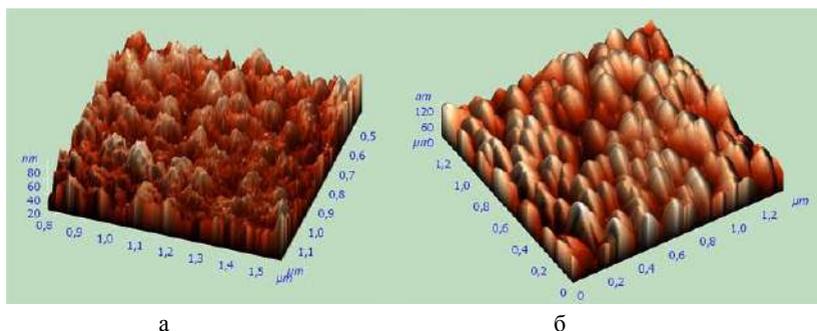


Рис. 3. АСМ 3D-изображения поверхности пленок системы  $\text{NiN}$ , выращенных в атмосфере  $\text{Ar}$  (а) и атмосфере азота  $\text{N}_2$  (б)

Что же касается пленок, получаемых при небольших концентрациях азота, которые проявляют ферромагнетизм, то измерение намагниченности насыщения  $4\pi\text{MS}$  [2] показало, что по мере увеличения содержания азота в составе пленок и переходе от фазы  $\text{Ni}$  (твердый раствора азота в никеле) к фазе  $\text{Ni}_4\text{N}$  намагниченность при комнатной температуре уменьшается с  $\sim 3500$  G до  $\sim 800$  G.

Таким образом, магнетронное распыление является эффективным методом синтеза целого спектра наноструктурных пленок нитридов никеля от фазы  $\text{Ni}$  до фазы  $\text{Ni}_2\text{N}$ . Обнаружено, что пленки  $\text{Ni}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_2\text{N}$  не являются ферромагнитными и имеют глобулярное строение, тогда как пленки чистого никеля, твердого раствора азота в никеле с примесью фазы  $\text{Ni}_4\text{N}$  являются нанокolonарными и ферромагнитными.

### Литература

1. Cantwell P.R., Gibson U.J., Allwood D.A., and Macleod H.A.M. Optical coatings for improved contrast in longitudinal

magneto-optic Kerr effect measurements // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 100, P. 093910-(1–9).

2. Линник А.И., Прудников А.М., Шалаев Р.В., Варюхин В.Н., Костыря С.А., Бурховецкий В.В. Синтез и магнитные свойства нанокolonарных пленок никеля, осажденных в аргон-азотной атмосфере // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38, № 11. С. 5–13.

3. Линник А.И., Прудников А.М., Шалаев Р.В., Линник Т.А., Варюхин В.Н., Костыря С.А., Бурховецкий В.В. Магнитные свойства и термическая модификация наноструктурных пленок нитридов никеля // Письма в ЖТФ. 2013. Т.39, № 3, С. 1–10.

4. Wriedt H.A. The N–Ni (Nitrogen-Nickel) Systems // Bull. of Alloy Phase Diagrams. 1985. Vol. 6, No 6, P.558-563.

5. Vempaire D., Fettar F., Ortega L., Pierre F., Miragli S., Sulpice A., Pelletier J., Hlil E.K., and Fruchar D. Nonmagnetic thin layers of Ni<sub>3</sub>N // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106, P.073911-(1-11).

## FEATURES OF OBTAINING AND MAGNETIC PROPERTIES OF Ni-N FILM NANOSTRUCTURES

<sup>1</sup>Shalaev R.V., <sup>1</sup>Prudnikov A.M., <sup>1</sup>Varyukhin V.N.,

<sup>2</sup>Kutrovskaya S.V., <sup>1</sup>Linnik A.I., <sup>2</sup>Arakelian S.M.

<sup>1</sup>Donetsk Institute for Physics&Engineering named after O.O.Galkin,  
NASU, Donetsk, Ukraine

<sup>2</sup>Vladimir State University, Vladimir, Russia

In this work all range of nanostructured films of nickel nitrides is synthesized by the method of magnetron sputtering (from the phase of Ni and up to the phase of Ni<sub>2</sub>N) and was investigated the change in the magnetic properties. We found out the globular structure of paramagnetic phases of Ni<sub>3</sub>N and Ni<sub>2</sub>N, and also the ferromagnetic behavior of Ni<sub>4</sub>N phase is confirmed.

## **THE PROCESSES OF LASER RADIATION INTERACTION WITH SYSTEM OF NANOPARTICLES PLACED IN LIQUID**

**V.K. Pustovalov<sup>1</sup>, A.S. Smetannikov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus;  
[pustovalovv@mail.ru](mailto:pustovalovv@mail.ru)

<sup>2</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus;  
[ass@hmti.ac.by](mailto:ass@hmti.ac.by)

Computer modeling the processes of laser radiation interaction with system of nanoparticles (NPs) placed in liquid is carried out. The heating model in which each of subsystems (NPs and liquid) is characterized by its own temperature is constructed. Thus energy of a laser beam is absorbed basically NPs and then transfer to liquid through a NP surface. It defines an energy source in two-dimensional equation of heat conductivity. Computer modeling shows possibility of a choice of such parameters of laser action and concentration of NPs in liquid which allows to realized necessary thermal heating in the determined volume of a liquid.

Investigation of the processes of laser radiation interaction with system of nanoparticles (NPs) placed in liquid is carried out on the base of computer modeling. Simplified geometrical picture of the processes of photothermal treatment (response) of tissues conjugated with nanoparticles by laser pulses and CW irradiation is presented by system of cylindrical coordinates  $Z, R$ . The  $Z$  axis is directed along the direction of laser beam propagation and along the normal to the interface between the volume with NPs and without NPs. Consider the propagation of a laser radiation beam with wavelength  $\lambda$  through the tissues along the  $Z$ -axis of the cylindrical coordinates  $Z, R$  with the intensity  $I_0$  constant over its cross section:

$$I(Z = 0, R, t) = \begin{cases} I_0(t), & R \leq R_B, \\ 0, & R \geq R_B, \end{cases} \quad (1)$$

where  $I_0$  is the intensity of laser radiation at the irradiated surface,  $t$  – time,  $Z = 0$  is the coordinate of boundary,  $R_B$  is the radius of the irradiated spot at the surface (radius of the laser beam), or with Gaussian distribution of the radiation intensity  $I$  over the beam cross section:

$$I(Z = 0, R, t) = I_0(t) \exp\left(-R^2 / R_B^2\right), \quad (2)$$

where  $I_0$  is the maximum intensity on the beam axis, and  $R_b$  is the characteristic beam radius.

Let liquid contains a system of spherical NPs with the characteristic radiuses of  $r_0$  which absorb and scatter the radiation energy. For simplicity the NPs are assumed to be monodispersed.

Main problem of the laser – NPs interaction and laser applications is related to the choice of such parameters of laser radiation that provide effective heating of the selected volume or region of the liquid with NPs. It is possible to compensate the attenuation of the laser beam inside the optically dense liquid by means of the converging beam. In this case, the changes of the intensity of laser radiation are determined by the combination of two factors: 1) the attenuation of radiation inside liquid with NPs and 2) the increase of the intensity due to convergence (focusing) of the beam. One – dimensional Beer law can be used for description of radiation transfer inside liquid with NPs. For focusing (defocusing) laser beam with constant intensity over cross section (1) and for Gaussian intensity distribution (2) respectively:

$$I(Z, R, t) = I_0(t) R_0^2 / R_b^2 \exp\left(-\alpha_{ext} Z\right), \quad (3)$$

$$I(Z, R, t) = I_0(t) R_0^2 / R_b^2 \exp\left(-\alpha_{ext} Z - R^2 / R_b^2\right), \quad (4)$$

$$R_b = R_0 \left(1 \pm Z / R_0 \tan \beta\right), \quad (5)$$

where  $\alpha_{ext}$  – coefficient of extinction (absorption and scattering) of laser radiation by liquid loaded with NPs.  $R_b$  – characteristic radius of focusing (and defocusing out of beam waist) beam, and  $R_b = R_{min}$

inside beam waist,  $R_{min}$  – radius of beam waist,  $\beta$  – the angle of beam focusing (convergence). Thermal processes of laser pulse action on heterogeneous tissues taking into account its structure are described by the following system of equation:

$$\rho_0 c_0 V_0 \frac{dT_0}{dt} = I_0(t) K_{abs} S_c - J_c S_0, \quad (6)$$

$$a = -1, T(r) = T \left[ 1 + \frac{r_0}{r} \left( \left( \frac{T_0}{T} \right)^{a+1} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{a+1}}, J_c = \frac{k_\infty T^{a+1}}{(a+1) T_\infty^a r_0} \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^{a+1} - 1 \right], \quad (7)$$

$$a = -1 \quad T(r) = T \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{r_0}{r}}, J_c = \frac{k_\infty T_\infty}{r_0} \ln \frac{T_0}{T}, \quad (8)$$

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R k_1 \frac{\partial T}{\partial R} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left( k_1 \frac{\partial T}{\partial Z} \right) + q, \quad (9)$$

in (9)  $q = \alpha_{ab0} I + N_0 S_0 J_c$  – density of energy generation due to absorption of laser energy by liquid with NPs, heat transfer from NPs,  $\alpha_{abl}$ ,  $\alpha_{scl}$  – coefficients of absorption and scattering by pure liquid,  $\alpha_{ab0} = N_0 S_s K_{abs}$ ,  $\alpha_{scl} = N_0 S_s K_{sca}$  – coefficients of absorption and scattering by NPs,  $K_{abs}$ ,  $K_{sca}$  – the efficiency factors for radiation absorption and scattering by a NP,  $c$ ,  $\rho$  and  $c_0$ ,  $\rho_0$  – heat capacity and density of liquid and NP material respectively,  $k = k_\infty (T / T_\infty)^a$  – coefficient of thermal conductivity of liquid,  $a = \text{const}$ ,  $a \approx 0.5$  for water,  $T$  – temperature,  $T_0$  – uniform temperature over the NP volume,  $T_\infty$  – initial temperature,  $r_0$  – radius of spherical NP,  $V_0$ ,  $S_0$  – volume and surface of sphere,  $S_0 = \pi r_0^2$ ,  $V_0 = 4/3 \pi r_0^3$  – for spheres,  $J_c$  – heat flux from NP surface by conductive heat transfer. The initial and boundary conditions for eqs (1)–(9) will be:

$$T(Z, R, t = 0) = T_\infty, T_0(Z, R, t = 0) = T_\infty, \left. \frac{\partial T}{\partial R} \right|_{R=0} = 0, \quad (10)$$

$$T(Z \leq Z_{\max}, R = R_{\max}, t) = T(Z = Z_{\max}, R \leq R_{\max}, t) = T_\infty.$$

System of equations (3)–(9) involves radiation transfer equation – Beer’s law (3)–(5), equations of NP heat balance (6), taking into account quasi–stationary heat transfer (7, 8) respectively for spherical NPs and two-dimensional heat transfer equation for all volume under consideration (9). The use of expression (9) means that the particles are assumed to be point-like heat sources with identical temperature in a physically infinitesimal volume, with the volume occupied by the particles  $V_0$  and heat aureoles around them  $V_{or}$  being much smaller than the volume of the surrounding tissue. It means that next condition should be fulfilled:  $V_0 = N_0 \frac{4}{3} \pi r_0^3 \ll 1$ . For example, for  $r_0 = 25$  nm,  $N_0 = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$   $V_0 = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3} \ll 1 \text{ cm}$  and volume  $V_{or}$  with characteristic radius  $\sim 5 r_0$  will fulfilled condition  $V_{or} \ll 1$ .

Calculations are carry out for laser radiation with intensity  $I_0 = 0.5$  MW/cm<sup>2</sup> (wavelength  $\lambda = 532$  nm, gauss distribution along radius with  $R_b = 5$  mm). Duration of a laser pulse is  $t_p = 100$   $\mu$ s. Gold nanoparticles with radius  $r_0 = 25$  nm are considered. In this case efficiency factors of absorption and scattering (in calculation by Mie theory with optical properties on Johnson – Christy [1]) appear equal  $K_{abs} = 3.416$  and  $K_{sca} = 0.49$ . The initial temperature of environment and particles was set equal  $T = 293$  K. Environment media is modeled with water properties. Layer containing nanoparticles (with concentration  $N_0 = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ), is located at  $Z > 1$  mm. Laser radiation is absorbed in nanoparticles and their temperature quickly grows to some value at which heat transfer from a particle surface is equal to receipt of energy of a laser beam. After that the quasi-stationary regime (practically all energy arriving in a particle is transferred to environment) is realized, and the temperature of particles ceases to grow and remains almost constant. Results of calculation are shown on fig. 1, 2. The temperature of particles on an axis (near to  $Z = 1$  mm where intensity is maximum) increases up to 470 K in time, less than 1  $\mu$ s (fig. 1, a). Let's notice that the extinction factor which answers attenuation of a laser beam in its propagation along  $Z$  axis, is equal  $\alpha_{ext} = 7,68 \text{ cm}^{-1}$ , i.e. intensity is decreased in  $e$  times at length of 1,3 mm (fig. 1, b). After that there is a transition to a quasi-stationary regime and growth rate of particles temperature is sharply decreased.

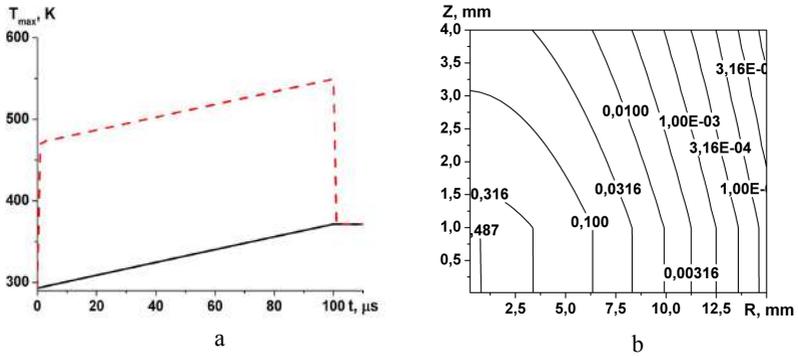


Fig. 1. Temporal behavior of maximal temperature of particles (dash) and environment (a) and distribution of isophotes of laser intensity (b)

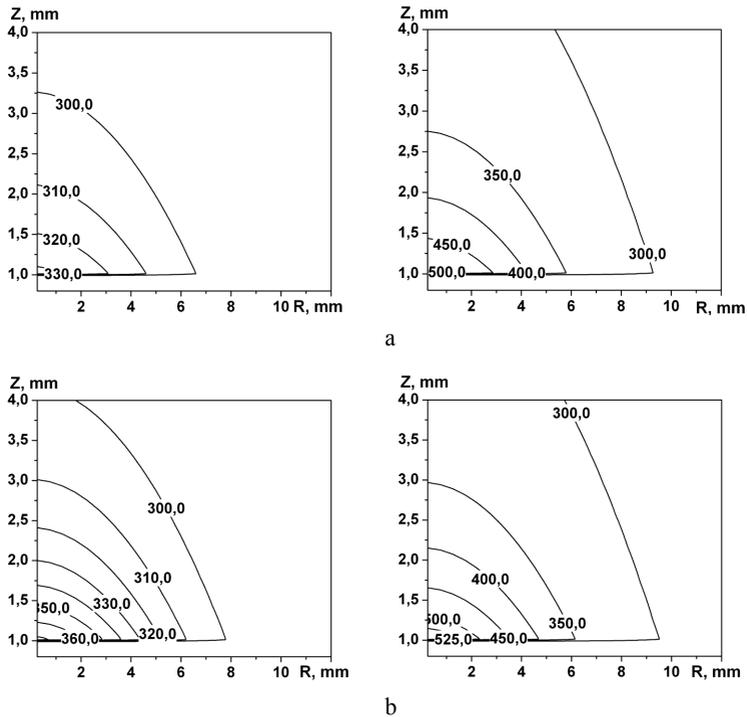


Fig. 2. Distribution of temperature (in K) of environment (left) and particles (right) for time instants  $t = t_p/2$  (a) and for  $t = t_p$  (b)

Further there is only slow growth of a temperature of particles which is connected with environment heating. Thus the difference between particle and environment temperature remains almost constant during laser radiation action. The maximal temperatures of particles achieves 510 K and environments – 332 K at the moment  $t = t_p/2$ .

The maximal temperatures of particles achieves 510 K and environments – 332 K at the moment  $t = t_p/2$ . Results of calculation show that under laser action with long pulse duration (more 1  $\mu$ s) heat exchange of nanoparticles with environment plays the important role and can essentially influence on a choice of parameters of laser action for the given heating of selected volume of the liquid with nanoparticles.

### **References**

1. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B 6. P. 4370–4379 1972.

## **ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С СИСТЕМОЙ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ**

**<sup>1</sup>Пустовалов В.К., <sup>2</sup>Сметанников А.С.**

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь;

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова,  
г. Минск, Беларусь

Проведено компьютерное моделирование взаимодействия лазерного излучения с системой наночастиц (НЧ) в жидкости. Построена модель нагрева, в которой каждая из подсистем (НЧ и жидкость) характеризуется своей температурой. При этом энергия лазерного пучка поглощается в основном НЧ и затем отдается жидкости через поверхность НЧ. Этим определяется источник энергии в двумерном уравнении теплопроводности. Компьютерное моделирование показывает возможность выбора таких параметров лазерного воздействия и концентрации НЧ в среде, которое позволяет осуществлять необходимый тепловой нагрев в заданном объеме жидкости.

## COMPUTER AND ANALYTICAL MODELING OF HEATING OF SINGLE NANOPARTICLE BY OPTICAL RADIATION AND ITS COOLING

V.K. Pustovalov<sup>1</sup>, A.S. Smetannikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus;

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

<sup>2</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

Computer and analytical modeling of heating of single nanoparticle placed in some medium by optical (laser) radiation is carried out. Model of nanoparticle heating take into account temperature dependences of parameters. Computer simulation confirms the possibility to use analytical model for describing of internal and outward distributions of temperature for long pulses with duration  $t_p \geq 10^{-7}$  s.

In the past ten years the laser-nanoparticle interaction, absorption of laser energy by nanoparticle (NP), heat dissipation and heat transfer on nanoscale, exchange with ambience has become a great interest and an increasing important topic in nanoscience. There are many reasons for this interest including applications of NPs in different fields such as laser nanobiomedicine, nanooptics, laser nanotechnology, etc.

**Analytical modeling.** Here we assumed that a spherical NP of radius  $r_0$  be situated in medium (liquid) and from initial instant of time the laser pulse action and energy absorption by NP begins as well as heat exchange with the adjoining layers. Analytical solutions for temporal dependence of NP temperature  $T_0(t)$  for the period of time  $0 \leq t \leq t_p$ ,  $t_p$  – pulse duration, and for temperature dependence of thermal conductivity coefficient of ambient medium  $k = k_\infty (T / T_\infty)^a$  [1, 2]:

$$a = 0, \quad T_0 = T_\infty + \frac{I_0 K_{abs} r_0}{4k_\infty} [1 - \exp(-t / t_p)], \quad (1)$$

$$a = 1, \quad T_0 = T_\infty \frac{A + 1 - (A - 1) \exp(-t / \tau_{T1})}{A + 1 + (A - 1) \exp(-t / \tau_{T1})}, \quad (2)$$

where  $T_\infty$  initial temperature of NP and medium,  $K_{abs}(r_0, \lambda, T_0)$  is the efficiency absorption factor of radiation with wavelength  $\lambda$  by a

spherical NP of radius  $r_0$ ,  $A = \left( \frac{I_0 K_{abs} r_0}{2k_\infty T_\infty} + 1 \right)^{1/2}$ ,  $\tau_{T0} = \frac{c_0 \rho_0 r_0^2}{3k_\infty}$ ,

$$\tau_{T1} = c_0 \rho_0 r_0^2 (2T_\infty)^{1/2} / \left[ 3k_\infty^{1/2} (I_0 K_{abs} r_0 + 2k_\infty T_\infty)^{1/2} \right], \quad c_0, \rho_0 -$$

density and heat capacity of NP material respectively,  $I_0$  constant intensity of laser radiation. Characteristic times  $\tau_{T0}$  and  $\tau_{T1}$  determine the behavior of temporal dependence of  $T_0$ .

The cooling of NP can be described by expression under  $I_0 = 0$ ,  $T_0(t=t_p) = T_{max}$  and  $t > t_p$  [1, 2]:

$$a = 0, \quad T_0 = T_\infty + (T_{max} - T_\infty) \exp\left(-\frac{(t - t_p)}{\tau_{T0}}\right),$$

$$a = 1, \quad T_0 = T_\infty \frac{T_{max} + T_\infty + (T_{max} - T_\infty) \exp\left(-\frac{(t - t_p)}{\tau_{T0}}\right)}{T_{max} + T_\infty - (T_{max} - T_\infty) \exp\left(-\frac{(t - t_p)}{\tau_{T0}}\right)}, \quad (3)$$

where  $T_{max}$  is the maximal value of temperature usually at the end of laser pulse  $t=t_p$ .

Characteristic time is approximately equal  $\tau_{T0} \sim 10^{-9}$  s for  $r_0 = 25$  nm. There are three situations for laser action with different pulse durations. ‘‘Long’’ laser pulses with  $t_p \gg \tau_{T0}$  cause heating of both the NP and the surrounding media as heat diffuses across NP boundary. The loss of heat from NP by heat conduction during the time interval of  $t_p$  should be taken into account. In this situation the quasi-stationary heat exchange between a NP and its environment stated in analytical model is valid. For ‘‘short’’ laser pulse with  $t_p \ll$

$\tau_T$ , there is practically no heat exchange between NP and ambience. It causes a rapid heating of the particle itself, after that heat exchange of NP with surrounding tissue will be developed. The case of pulse duration  $t_p \sim 10^{-8} - 10^{-10}$  s  $\sim \tau_{T0}$  is the intermediate situation from the regime of thermal confinement to regime of heat diffusion from NP.

Two cases: “short”  $t_p < \tau_{T0}$  and “long”  $t_p > \tau_{T0}$  radiation pulses determine approximate dependences  $T_0$  on  $t \leq t_p$  from (1) for  $a = 0$ :

$$t_p < \tau_{T0}, T_0 \approx T_\infty + \frac{3I_0 K_{abs} t}{4\rho_0 c_0 r_0}, t_p > \tau_{T0}, T_0 \approx T_\infty + \frac{I_0 K_{abs} r_0}{4k_\infty}. \quad (4)$$

**Computer modeling.** Computer modeling of radiation energy release in NP and heat transfer is described by the heat conduction equation:

$$c_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 k_i \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) + q_i, \quad (5)$$

where  $T_i$  is the temperature,  $r$  is the radius of spherical coordinate system with the origin fixed at NP centre,  $t$  is the time,  $c_i$ ,  $\rho_i$ ,  $k_i$  are the heat capacity, density and thermal conductivity, respectively, the NP parameters for  $r \leq r_0$  ( $i = 0$ ) and ambient medium parameters for  $r > r_0$  ( $i=1$ ),  $q_i$  is the power density of heat sources ( $r \leq r_0$   $q_0 = I_0 K_{abs} \pi r_0^2 / V_0$ ,  $V_0 = 4/3 \pi r_0^3$  is the volume of NP,  $q_1 = 0$  for  $r > r_0$ ) with initial condition:

$$T(r, t = 0) = T_\infty. \quad (6)$$

Fig. 1, 2 present the temporal-spatial distributions of temperature for spherical gold NP with  $r_0 = 25$  nm and pulse durations  $t_p = 10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-12}$  s, values of normalized radiation intensity  $I_n = I_0 K_{abs}$  on the base of computer calculations of (5), (6). The radiation pulses with  $t_p = 10^{-4} - 10^{-8}$  s causes an intensive heating of NP, with the temperature inside is being weakly dependent of  $r$ . Temperature drop is being observed for  $t_p = 10^{-12}$  s in the adjacent layer of the surrounding medium. The specific feature of laser interaction with a NP for  $t_p = 10^{-4} - 10^{-8}$  s is the presence of its developed heat transfer with the surroundings during the pulse action.

It is interesting to note that for  $t_p = 10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  s analytical and computer distributions of  $T(r)$  coincide each other. Analytical distributions are higher placed than computer ones for  $t_p = 10^{-8}$ ,  $10^{-12}$  s. A non-stationary character of NP heat exchange with the surrounding tissue for short laser pulses  $t_p \leq \tau_T$  is confirmed by computer simulation. Computer simulation confirms the possibility to use analytical model for describing of internal and outward distributions  $T(r)$  for  $t_p \geq 10^{-7}$  s. fig. 1, 2 show temporal behavior of the temperature at the centre of gold NP on the base of computer calculations of (5), (6) and analytical dependencies (1)–(3).

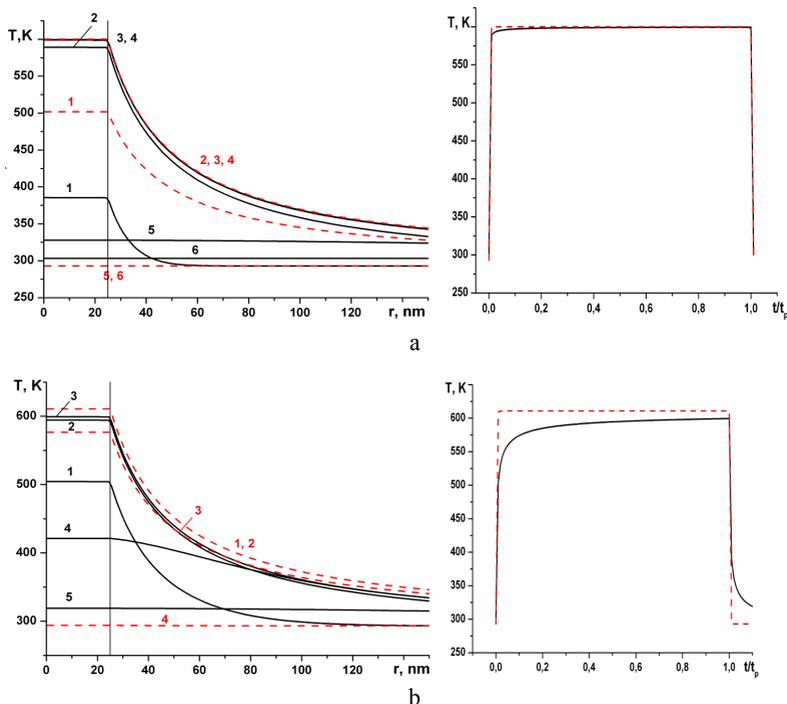


Fig. 1. Computer (solid) and analytical (dashed) dependences of temperature  $T$  along the radius  $r$  for the time instants and temporal dependences of  $T_{max}$  on  $t/t_p$  for  $t_p = 1 \cdot 10^{-4}$  s,  $I_n = 2,9$  MW/cm<sup>2</sup>, the time instants  $t/t_p = 10^{-5}$  (1),  $10^{-2}$  (2), 0,5 (3), 1 (4),  $1,001 \cdot 10^{-5}$  (5),  $1,01 \cdot 10^{-5}$  s (6) (fig. 1,a), for  $t_p = 1 \cdot 10^{-6}$  s,  $I_n = 3,0$  MW/cm<sup>2</sup> the time instants  $t/t_p = 10^{-2}$  (1), 0,5 (2), 1 (3),  $1,005 \cdot 10^{-2}$  (4),  $1,1 \cdot 10^{-2}$  s (fig. 1, b)

Immediately after commencement of the irradiation for  $t_p = 10^{-4}$ – $10^{-12}$  s the heating of the NP and its heat exchange with the surrounding tissue start. Temporal dependences of  $T_{max}(r = 0)$  have significant features for different values of  $t_p$ . For  $t_p \geq 10^{-4}$  s heating of NP up to maximal temperature takes place very rapidly during interval time  $t \leq 0,01 t_p$  and after that absorption of energy is compensated by heat losses because of heat conduction. The value of  $T(r = 0)$  achieves the value of  $\sim T_{max}$  up to time instant  $t = 0,01 t_p$  for  $t_p = 10^{-4}$  s. For  $t_p = 10^{-6}$  s the value of  $T(r = 0)$  achieves the value of  $0,9 T_{max}$  up to time instant  $t = 0,1 t_p$  and during the rest part of  $t < t_p$  value  $T(r = 0)$  slowly achieved  $T_{max} = 604$  K.

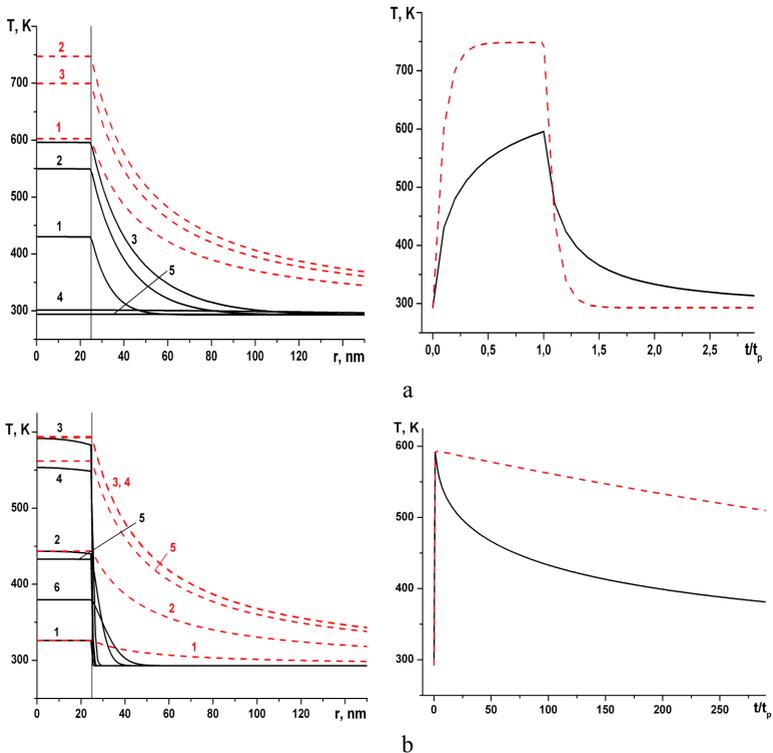


Fig. 2. Computer (solid) and analytical (dashed) dependences of temperature along the radius  $r$  and temporal dependences of  $T_{max}$  on  $t/t_p$  for  $t_p = 10^{-8}$  s,  $I_n = 4.3$  MW/cm<sup>2</sup> for the time instants  $t/t_p = 0.1$  (1), 0.5 (2), 1 (3), 5 (4), 20 (5) (Fig. 2a), for  $t_p = 10^{-12}$  s,  $I_n = 2.5$  GW/cm<sup>2</sup> for  $t/t_p = 0.1$  (1), 0.5 (2), 1 (3), 5 (4), 100 (5), 300 (6) (Fig. 2, b)

After the laser pulse is turned off, an NP gives up energy to medium for time interval about  $10^{-8}$  s and their temperature  $T_0$  moves down and becomes equal initial temperature  $T_\infty$ . NP is much rapidly heating by shorter laser pulses with  $t_p = 10^{-8}, 10^{-12}$  s during pulse action up to  $T_{max}(r = 0)$  and cooling with characteristic time  $\tau_T \sim 10^{-9}$  s. For ultrashort pulse with  $t_p = 10^{-12}$  s analytical dependence of temporal cooling of NP is more slowly in comparison with computer dependence. For intermediate case with  $t_p = 1 \cdot 10^{-8}$  s analytical value  $T_{max}$  is higher than computer because non-stationary heat exchange of NP takes place. Analytical expressions describe temporal behavior of nanoparticle temperature during its heating by laser pulse and cooling with sufficient accuracy for range  $10^{-12} \leq t_p \leq 10^{-6}$  s. These comparisons and definite coincidence of analytical results with computer results of heating of NPs by short laser pulses validate developed analytical model.

## References

1. Pustovalov V.K. Theoretical study of heating of spherical nanoparticle in media by short laser pulses // Chem. Phys. 2005. Vol. 308/1-2. P. 103–108.
2. Pustovalov V.K., Smetannikov A.S., Zharov V.P. Photothermal and accompanied phenomena of selective nanophotothermolysis with gold nanoparticles and laser pulses // Laser Phys. Lett. 2008. Vol. 5, P. 775–792.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА НАНОЧАСТИЦЫ ОПТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ И ЕЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

<sup>1</sup>Пустовалов В.К., <sup>2</sup>Сметанников А.С.

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова,  
г. Минск, Беларусь

В работе проведено компьютерное и аналитическое моделирование нагрева одиночной наночастицы (НЧ), помещенной в среду, оптическим (лазерным) излучением и ее охлаждения. Модель нагрева учитывает температурную зависимость параметров. Компьютерное моделирование показывает возможность использования аналитической модели для описания распределения температуры внутри и вне НЧ для длинных импульсов с длительностью  $t_p \geq 10^{-7}$  с.

**SYNTHESIS, PECULIARITIES OF CRYSTAL STRUCTURE,  
MAGNETIC PROPERTIES OF NANOSIZED POWDERS AND  
BULK  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,2-1,0$ )**

**T.N. Tarasenko<sup>1</sup>, Z.F. Kravchenko<sup>1</sup>, V.A. Glazunova<sup>1</sup>,  
O.F. Demidenko<sup>2</sup>, O.V. Ignatenko<sup>2</sup>, G.I. Makovetski<sup>2</sup>,  
K.I. Yanushkevich<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Donetsk Institute for Physics and Engineering named after  
O.O. Galkin of NASU, Donetsk, Ukraine;

[tntar@fti.dn.ua](mailto:tntar@fti.dn.ua)

<sup>2</sup>SSPA “Scientific-Practical Materials Research Center of NASB”,  
Minsk, Belarus

The nanopowders and bulk samples of multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  diluted by lanthanum were synthesized as a series of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,2-1,0$ ) by two different methods: co-precipitation of the hydroxides at 100 °C and solid state reactions in air. Depending on the synthesis method, the crystal structure of the middle compound  $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{MnO}_3$  can be either monoclinic (as  $\text{BiMnO}_3$ ) or orthorhombic (as  $\text{LaMnO}_3$ ). Magnetic measurements revealed that the substitution of one cation by another in  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  leads to a transition to an orbital disordered state, resulting in weakening of magnetic interactions in the intermediate compositions.

### **Introduction**

The end compositions of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  system,  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  manganites, are well known and widely studied in recent years.  $\text{BiMnO}_3$  with a highly distorted perovskite-type structure is one of the rare examples of multiferroics with the temperature of ferromagnetic (FM) ordering  $T_{\text{FM}} = 110$  K and ferroelectric ordering  $T_{\text{FE}} = 770$  K [1, 2].  $\text{LaMnO}_3$  is a dielectric and layered antiferromagnet (AFM) with  $T_{\text{N}} = 140$  K.

It should be noted that the electronic configuration of  $\text{Mn}^{3+}$

ions in FM BiMnO<sub>3</sub> has the form  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $S = 2$ ), i.e. is the same as in AFM LaMnO<sub>3</sub>. It is well known that in terms of the spatial orientation of the  $d_{z^2}$ -orbitals of the Mn<sup>3+</sup> ions, both BiMnO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub> compounds are ordered, but the character of the ordering is different in principle. LaMnO<sub>3</sub> is characterized by an orbital ordering of the 2d-type, while the BiMnO<sub>3</sub> – 3d-ordering [1]. Therefore, the study of diluted by lanthanum multiferroic Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> is certainly interesting, since the change of the crystal structure of this compound with the increase of lanthanum content allows tracing the transition from one type of orbital ordering to another.

The stoichiometric BiMnO<sub>3</sub> can be synthesized at high pressures only [1, 2]. This paper proposes method for the low-temperature synthesis without the use of high pressure. The aim of this study is synthesis of Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> solid solutions by two methods and investigation of their magnetic properties.

### Synthesis and experiment

Nanosized powders ( $\leq 90$  nm) of Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4$  and  $0,2$ ) have been synthesized by co-precipitation of the hydroxides at 100 °C. The metal manganese, bismuth oxide Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lanthanum oxide La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydrochloric acid and sodium hydroxide of high purity were used as starting materials. X-ray diffraction studies at room temperature (Fig. 1) reveal that the structure of BiMnO<sub>3</sub> and Bi<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> belongs to monoclinic system (S.G.: C2) [3]. The SEM investigations show that the average particle size is  $< 90$  nm. The nanopowders of other compounds were not single phase and contained the initial unreacted oxides, in addition to the perovskite phase (Fig. 1). Microstructure of the powders is shown in Fig. 2.

In order to achieve single-phase state for  $x = 0,6; 0,4$  and  $0,2$ , the initial powders were pressed and annealed at 800 °C (20 h). X-ray diffraction studies at room temperature (Fig. 3) showed orthorhombic *Pnma* structure for  $x = 0,4; 0,2$  (as LaMnO<sub>3</sub>). The sample Bi<sub>0,6</sub>La<sub>0,4</sub>MnO<sub>3</sub> has a structure C2 (as BiMnO<sub>3</sub>).

The method of solid state reactions in air allows obtaining the

samples with the grain size of the order of microns and influencing the microstructure parameters of the samples by changing the temperature and duration of synthesis. All samples of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  with  $x \leq 0,6$ , obtained by this method, have  $Pnma$  structure as  $\text{LaMnO}_3$  (Fig. 3, b).

Thus, depending on the synthesis method, the crystal structure of the middle compound of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  series,  $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{MnO}_3$ , can be either monoclinic or orthorhombic.

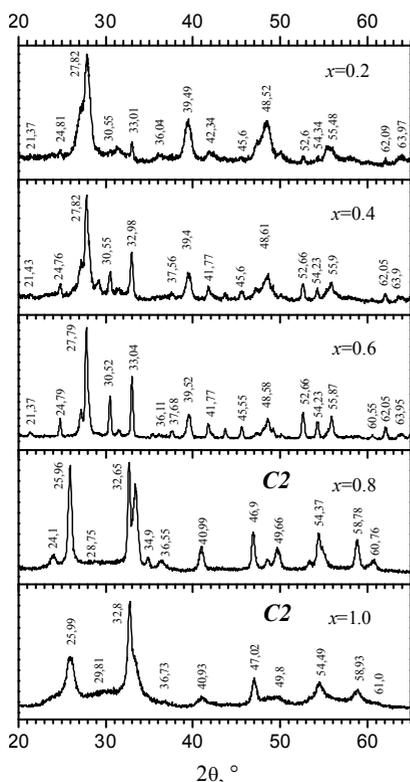


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the initial nanopowders of  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  in  $\text{Cu } K_\alpha$ -radiation at room temperature

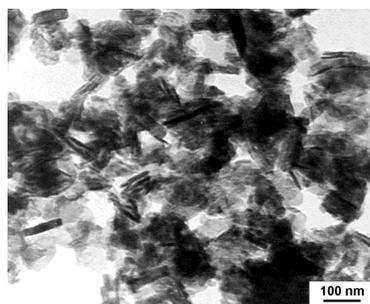


Fig. 2. SEM morphology of the powder samples of the  $\text{BiMnO}_3$

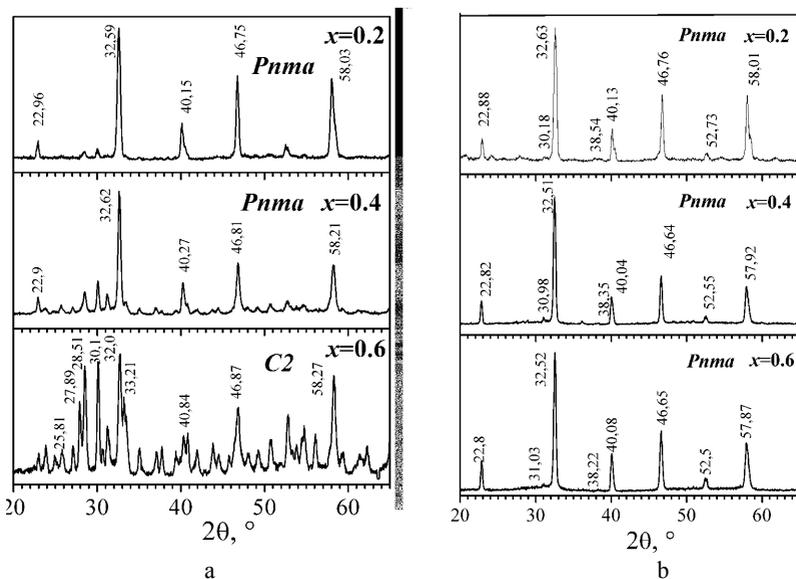


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4$  and  $0.6$ ) in  $\text{Cu K}\alpha$ -radiation at room temperature: a) pressing and annealing powders; b) ceramic samples

Magnetic measurements were carried out in the temperature range 90-850 K showed low values of specific magnetization  $\sigma(T)$  of  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnO}_3$  nanopowders due to the small size of the particles in a single-domain or amorphous state [3]. The  $\sigma(T)$  of  $\text{BiMnO}_3$  at low temperatures increased by 2,5 times after compaction. This fact can be explained as follows. The surface layer of nanoparticle, in contrast to its FM core, usually is AFM (or paramagnetic), and part of the Mn ions in this layer do not contribute to the magnetization. During compaction at  $P \sim 50$  GPa and  $T \sim 750$  °C the process of the particles consolidation is accompanied by an increase the number of magnetic atoms due to the number of the Mn ions, which were in non-magnetic surface layer of nanoparticles. At the same time the new superexchange Mn-O-Mn bonds are formed, two-thirds of which are FM [1], resulting to an increase in the  $\sigma(T)$  of  $\text{BiMnO}_3$  [3].

The concentration phase diagram ( $T_C$ ,  $x$ ) is shown in Fig. 4. There are  $x = 0 - 0,6$  obtained by solid state reactions method and  $x = 0,8$  and  $1,0$  – by compacting of nanopowders.

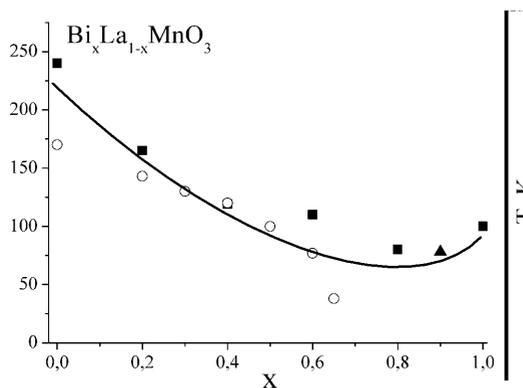


Fig. 4.  $T_C$  concentration dependence for  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Open circles – data [4]. Value at  $x = 0,9$  ( $\blacktriangle$ ) is taken from [5]

## Conclusions

Substitution of  $\text{Bi}^{3+}$  ions by  $\text{La}^{3+}$  ions in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  leads to the destruction of crystal structure C2 and orbital ordering, which underlie the ferromagnetism of  $\text{BiMnO}_3$ . The increase of lanthanum content results in a formation of  $Pnma$  crystal structure similar to AFM compound  $\text{LaMnO}_3$ . Single-phase  $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{MnO}_3$  can be obtained by both methods: the method of co-precipitation of the hydroxides yields a monoclinic C2 structure, while the method of solid-phase synthesis – orthorhombically distorted perovskite  $Pnma$  structure. It is expected that the substitution of one cation by another in  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  will lead to a transition to an orbital disordered state, resulting in perhaps weakening of magnetic interactions in the intermediate compositions ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ), as observed in this study.

*Support by the Joint project of Belarusian RFFR (№ F11K-054) and FRSF of Ukraine (№ F41.1/020).*

## References

1. Moreira dos Santos A. et al. Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in  $\text{BiMnO}_3$  // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66. 064425 (4 pp).

2. Atou T. et al. Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite  $\text{BiMnO}_3$  // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 145, No. 2. P. 639–642.

3. Tarasenko T.N. et al. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{BiMnO}_3$  multiferroic nanosized powders and films: effect of pressure and substitution by lanthanum // High-Pressure Physics and Technology. 2010. Vol. 20, No. 4. P. 69–78.

4. Troyanchuk O. et al., Magnetic phase transition in the system  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$  // FNT. 2002. Vol. 28, No. 7. P. 790–795.

5. Belik A. Local distortions in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  as a function of doping // Sci. Technol. Adv. Mater. 2011. Vol. 12. 044610 (6 pp).

**СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ОБЪЕМНЫХ  
ОБРАЗЦОВ  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,2-1,0$ )**

**<sup>1</sup>Тарасенко Т.Н., <sup>1</sup>Кравченко З.Ф., <sup>1</sup>Глазунова В.А., <sup>2</sup>Демиденко О.Ф., <sup>2</sup>Игнатенко О.В., <sup>2</sup>Маковецкий Г.И., <sup>2</sup>Янушкевич К.И.**

<sup>1</sup>ДонФТИ им. А.А. Галкина НАНУ, Донецк, Украина

<sup>2</sup>ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

Нанопорошки и объемные образцы мультиферроика  $\text{BiMnO}_3$ , разбавленного лантаном, синтезированы в виде серии  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x = 0,2-1,0$ ) по двум различным методикам: соосаждением гидроокисей при 100 °С и методом твердофазных реакций на воздухе. Кристаллическая структура среднего состава  $\text{Bi}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{MnO}_3$ , в зависимости от метода синтеза, может быть либо моноклинной (как у  $\text{BiMnO}_3$ ), либо орторомбической (как у  $\text{LaMnO}_3$ ). Магнитные измерения выявили, что замещение одного катиона другим в  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  приводит к переходу в орбитально разупорядоченное состояние, что реализуется в ослаблении магнитных взаимодействий в смешанных составах.

**СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ  $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ  
РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ, И КЕРАМИКА  
НА ИХ ОСНОВЕ**

**К.А. Солнцев<sup>1</sup>, А.Г. Колмаков<sup>1</sup>, А.В. Галахов<sup>1</sup>,  
В.И. Антипов<sup>1</sup>, Л.В. Виноградов<sup>1</sup>, М.Л. Хейфец<sup>2</sup>,  
В.Т. Сеньють<sup>2</sup>, С.А. Клименко<sup>3</sup>, М.Ю. Копейкина<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
РАН, г. Москва, Россия; [kolmakov@imet.ac.ru](mailto:kolmakov@imet.ac.ru)

<sup>2</sup> Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь; [mlk-z@mail.ru](mailto:mlk-z@mail.ru)

<sup>3</sup> Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН  
Украины, г. Киев, Украина; [atmu@ism.kiev.ua](mailto:atmu@ism.kiev.ua)

Изучены свойства субмикронных сферических порошков состава  $ZrO_2 + 3$  мол.%  $Y_2O_3$ , синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза, а также исследовано влияние нанофрагментированной структуры аэрозольных частиц на их активность при спекании. Обнаружено, что активность наноструктурированных субмикронных порошков сопоставима с активностью ультрадисперсных порошков, но при этом аэрозольные порошки не склонны к образованию многочастичных агломератов.

**Введение.** В настоящее время в мировой практике производства изделий из конструкционной и функциональной керамики в качестве исходного сырья традиционно используются тонкодисперсные, в частности, ультрадисперсные порошки (УДП), состоящие из монокристаллических частичек. Существенным их недостатком является тенденция наноразмерных порошков к самопроизвольной агрегации, из-за

чего в приготовленных для спекания порошковых заготовках возникает сильная локальная неоднородность упаковки частиц, являющаяся одной из главных причин существенного снижения физико-механических свойств порошкового компакта. Образующаяся в УДП агломерированная структура крайне неоднородна и практически не поддается дезинтеграции, поэтому для получения качественных изделий из наноразмерных порошков приходится прибегать к весьма сложным технологическим способам их формования с использованием высокого давления (гидростатическое, газостатическое и квазигидростатическое) [1–3].

**Ультразвуковой распылительный пиролиз.** Известные методы синтеза ультрамелких порошков (химический жидкофазный метод, методы плазмохимического и лазерного синтеза), в которых индивидуальные частицы образуются зародышеобразованием из жидкой или газообразной среды, не позволяют получить поликристаллическую фрагментацию структуры частицы, поскольку для этого необходимо протекание процесса множественного зародышеобразования кристаллитов в локальном объеме отдельной частицы.

Наиболее благоприятные условия для протекания данного процесса реализуются при пиролитическом разложении аэрозолей. В этом способе рабочий раствор, содержащий необходимый набор катионов, в виде аэрозоля подается потоком газа-носителя (газа-реагента) в высокотемпературную зону реактора, где физические и химические процессы формирования порошковых частиц протекают в отсутствие их взаимного контакта. При этом гранулометрия получаемых порошков в значительной мере определяется гранулометрическим составом подаваемого в зону реакции аэрозоля. Наиболее часто для получения аэрозолей применяется распыление рабочих растворов через форсунки сжатым воздухом. Однако формируемые данным способом аэрозольные капли имеют

большой размер и широкий разброс по диаметру. Это приводит к формированию крупных пористых порошковых частиц.

Заметно лучший результат обеспечивается в случае использования ультразвукового генератора аэрозолей, что позволяет легко влиять на размер частиц.

Получаемые таким способом аэрозольные порошки характеризуются сферической морфологией частиц (рис.1), их узким фракционным составом, а в самой порошковой массе отсутствуют трудно разрушимые многочастичные агломераты.

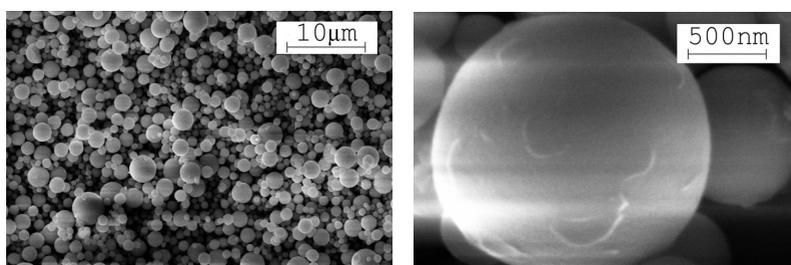


Рис. 1. Аэрозольные порошки из циркониево-иттриевой стабилизированной керамики состава  $ZrO_2+3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ . Средний размер частиц 0,8 мкм

Обычно данный способ позволяет получать монокристалльные частицы преимущественно субмикронного и микронного размеров, которые обладают заметно более низкой активностью при спекании по сравнению с УДП. Однако проведённые исследования позволили установить, что при определённых режимах ведения процесса в частицах формируется наноразмерная полифрагментарная структура с развитой сетью межфрагментарных границ. Используя рентгеновской метод оценки областей когерентного рассеяния (ОКР) [4], удалось установить характер распределения по размерам внутричастичных зерен в таких порошках (рис. 2). Обнаружено, что при среднем диаметре частиц 0,8 мкм величина внутричастичных фрагментов (поликристаллических

зерен) лежит в наноразмерной области, а их средний размер равен  $\sim 26$  нм.

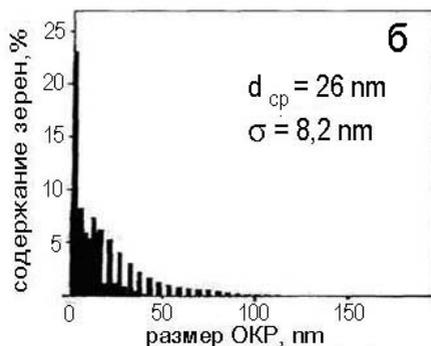


Рис. 2. Распределение по размерам внутренних наноразмерных зерен в аэрозольных порошках  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$

**Спекание аэрозольных порошков.** В ходе проведенных исследований был выполнен оценочный анализ склонности наноструктурированных аэрозольных порошков к спеканию. Для этой цели было использовано понятие удельной поверхности. Значение данной характеристики на поверхности частиц определяли в зависимости от их среднего размера.

Расчет показал, что у аэрозольных частиц с нанофрагментарной структурой доминирующей составляющей в интегральной величине удельной поверхности порошковой системы является удельная поверхность внутричастичных межзеренных границ – 98 %. Вклад же внешней поверхности частиц в процесс массопереноса оказался пренебрежимо малым, не превышающим 2 %. Необходимо оговорить, что приведенная выше оценка выполнена без учета соотношения поверхностного и межзеренного коэффициентов диффузии, геометрии расположения частиц в порошковом компакте и т. д.

Для проверки аналитических выводов о роли полинанофрагментарной внутренней структуры аэрозольных частиц в процессе спекания была проведена сравнительная

оценка полученных экспериментальных данных с результатами опытов по спеканию ультрадисперсных монокристалльных порошков [5].

Исследования проводили на порошках идентичного элементного и фазового состава –  $ZrO_2 - 3\text{мол. \% } Y_2O_3$ . В ходе сравнительного анализа сопоставлялись два типа аэрозольных порошков, обозначенные как  $P_S$  (порошки распыленные), со средним размером частиц 0,23 мкм, и ультрадисперсные порошки, обозначаемые как  $U$ , со средним размером монокристалльных частиц 0,027 мкм. Видно, что средний размер частиц в  $U$ -порошках на порядок меньше, чем в  $P_S$ -порошках.

Проведенный анализ уширения рентгеновских пиков на рентгенограммах, позволил установить средний размер внутричастичных фрагментов (зерен) в  $P_S$ -порошках ~11,2 нм. Средний размер частиц в  $U$ -порошках составил 21–27 нм.

Для исследования кинетики спекания аэрозольных порошков из них методом водного шликерного литья были приготовлены порошковые заготовки в виде таблеток  $\varnothing 30 \cdot 3$  мм. При этом обнаружено, что плотность компактов из аэрозольных порошков заметно отличается от плотности компактов из УДП. Для формовок из  $P_S$ -порошков она составляла 58,2 % относительно теоретической плотности циркониево-иттриевой стабилизированной керамики, равной 6,02 г/см<sup>3</sup> [6]. Для формовок из  $U$ -порошков плотность компакта оказалась гораздо меньше и составила 42,4 %. Такое различие можно объяснить сильной локальной неоднородностью упаковки ультрадисперсных частиц, что негативно сказывается на качестве материала после спекания. Отформованные таблетки подвергали часовому обжигу в печи с воздушной средой в интервале температур 800 – 1450 °С с пошаговой градацией термических режимов 50°С. На рис. 3 представлены кривые зависимости плотности спеченных образцов от температуры спекания.

Характер прироста плотности по мере повышения температуры спекания у заготовок из наноструктурированных порошков существенно отличается от аналогичного показателя для ультрадисперсных порошков из монокристаллических частиц.

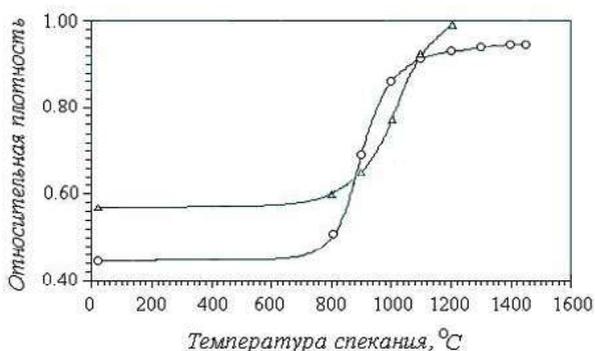


Рис. 3. Зависимость относительной плотности спеченных образцов  $ZrO_2+3$  мол. %  $Y_2O_3$  от температуры спекания.  $\Delta$  – наноструктурированные порошки P<sub>S</sub>,  $\circ$  – монокристаллические ультрадисперсные порошки U

Уплотнение компактов как из наноструктурированных порошков, так и из ультрадисперсных частиц начинается по достижении температуры спекания 800 °C. С этого момента в ходе последующего повышения температуры начинается интенсивный рост плотности, который затем сменяется завершающим периодом спада интенсивности прироста плотности, достигая ее предельного значения при 1450 °C. Пройдя поэтапно все указанные стадии уплотнения, компакты из наноструктурированных аэрозольных порошков уже при 1200 °C достигают плотности 99,6 %.

При спекании ультрадисперсных порошков в температурном интервале 800–1000 °C также наблюдается интенсивный прирост плотности, однако с дальнейшим повышением температуры этот прирост практически останавливается. При температуре 1450 °C плотность заготовок из УДП достигает 94 %, имея слабую тенденцию к дальнейшему

увеличению. Такой характер уплотнения УДП можно объяснить существенной неоднородностью упаковки наноразмерных частиц в исходном компакте. Высокая интенсивность прироста плотности в интервале температур 800–1000 °С обеспечивается главным образом за счет активного спекания наночастиц внутри первоначальных агломератов. По завершении данного процесса в сформировавшихся плотных внутриагломератных областях происходит интенсивная рекристаллизация, приводящая к уменьшению разветвленности межзеренных границ и, как следствие, к снижению доли объемной составляющей диффузионного массопереноса. Таким образом, на конечной стадии спекания ресурсы для заполнения оставшихся межагломератных пор оказываются практически исчерпанными.

Подтверждением представления о кинетике процесса спекания различных порошков являются результаты структурного анализа спеченных порошковых компактов. На рис. 4 приведены микроструктуры порошковых материалов, спеченных из наноструктурированных аэрозольных частиц (рис. 4, а) и ультрадисперсных монокристалльных порошков (рис. 4, б).

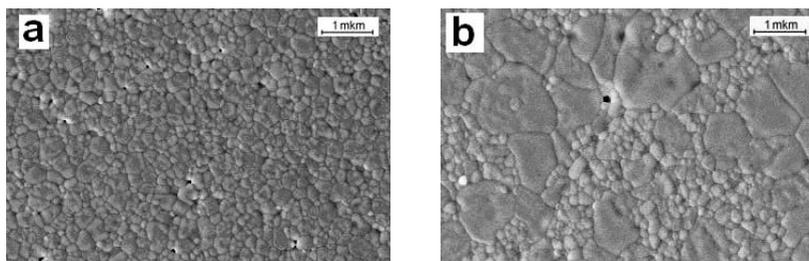


Рис. 4. Микроструктуры спеченных образцов из  $ZrO_2+3$  мол. %  $Y_2O_3$ : *a* – наноструктурированные порошки  $P_S$ , температура спекания 1250 °С, плотность 99,6 %, средний размер зерна 0,12 мкм; *b* – монокристалльные ультрадисперсные порошки  $U$ , температура спекания 1450 °С, плотность 94 %, средний размер зерна 0,86 мкм

Структура компакта на основе наноструктурированных аэрозольных порошков представляет собой однородное поле из мелких равноосных зерен. Средний размер зерна равен 0,12 мкм (120 нм). Структура материала из ультрадисперсных монокристалльных порошков является крайне неоднородной: области с мелкозернистой структурой при среднем размере зерна 0,32 мкм перемежаются областями с крупными зернами со средним размером 0,86 мкм. Интегральный средний размер частиц в таком материале составляет 0,64 мкм и существенно превышает средний диаметр частиц в исходных порошках – 0,027 мкм. Это свидетельствует о протекании интенсивной рекристаллизации в материале на заключительной стадии спекания. Крупные зерна возникают в результате процесса рекристаллизации внутри плотных многочастичных агломератов, а мелкие зерна образуются на заключительной стадии спекания, заполняя поры между сформировавшимися крупными зернами.

При спекании наноструктурированных аэрозольных порошков наблюдается обратная картина: средний размер зерна (0,12 мкм) оказывается меньше среднего диаметра исходных частиц - 0,23 мкм. Это можно объяснить тем, что к моменту завершения процесса спекания компакта (остаточная пористость близка к нулевой) процесс рекристаллизации внутрочастичной структуры не успевает закончиться образованием монокристалльной области. Структура материала успевает сформироваться до завершения рекристаллизации внутрочастичных зерен.

Различие в структурах материалов, спеченных из порошков двух видов, сказалось на результатах механических испытаний образцов по схеме трехточечного изгиба. Образцы из наноструктурированных аэрозольных порошков показали среднюю прочность 862 МПа, тогда как материал из ультрадисперсных монокристалльных частиц только 424 МПа.

**Заключение.** Таким образом, продемонстрированы возможности использования субмикронных наноструктурированных аэрозольных порошков, синтезированных с помощью ультразвукового распылительного пиролиза. Показано, что можно спекать порошки, состоящие из достаточно крупных (микронных и субмикронных) частиц при наличии в них полифрагментарной наноструктуры. При этом кинетика процесса спекания наноструктурированных частиц существенно отличается от спекания порошков из тонкодисперсных монокристаллических частиц, и общеизвестная взаимосвязь между дисперсностью порошка и степенью его активности при спекании нарушается. При спекании аэрозольных порошков основное значение приобретает структурный фактор. Используя наноструктурированные аэрозольные порошки, можно сформировать в спечённом материале однородную поликристаллическую структуру, размер зерна в которой оказывается меньше исходных порошковых частиц. Это создаёт дополнительные возможности для целенаправленного влияния на механические характеристики изделий из порошковых материалов, а также открывает новые пути создания высокоэффективной конструкционной и функциональной керамики, включая композиты на их основе.

### **Литература**

1. Messing G.L. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis / G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, No.11. – P. 27–26.
2. Song Y.L. Ultrasonic Spray Pyrolysis for Synthesis of Spherical Zirconia Particles / Y.L. Song, S.C. Tsai, C.Y. Chen, et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87, No.10. P. 864–1871.
3. Галахов А.В. Неагломерированные порошки для трансформационно-упрочненной конструкционной керамики / А.В. Галахов, Е.В. Цибайло // Огнеупоры и техническая керамика, 1997. № 6.– С.5–8.

4. Селиванов В.Н. Рентгеноструктурный анализ дислокационной структуры поликристаллов по распределению микродеформаций/ В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов // Заводская лаборатория. 1996. Т.60, № 2. – С. 31-36.

5. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм/ Г. Липсон, Г. Стил. М: Мир, 1972. – 384 с.

6. Yoshimura M. Phase Stability of Zirconia / M.Yoshimura // Am. Ceram. Soc. Bull. 1988. Vol. 67, No.12. P. 1950–1955.

**PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SUBMICRON  
POWDERS  $ZrO_2 - Y_2O_3$  SYNTHESIZED BY ULTRASONIC  
SPRAY PYROLYSIS METHOD AND CERAMICS  
ON THEIR BASIS**

<sup>1</sup>Soltsev K.A., <sup>1</sup>Kolmakov A.G., <sup>1</sup>Galakhov A.V.,  
<sup>1</sup>Antipov V.I., <sup>1</sup>Vinogradov L.V., <sup>2</sup>Kheifetz M.L., <sup>2</sup>Senyut V.T.,  
<sup>3</sup>Klimenko S.A., <sup>3</sup>Kopeykina M.Yu.

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS,  
Moscow, Russia

<sup>2</sup>Presidium of NAS of Belarus, Minsk, Belarus,

<sup>3</sup>V. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine,  
Kiev, Ukraine

Properties of submicron spherical powders  $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  synthesized by a ultrasonic spray pyrolysis method are studied, and also influence of nanosized internal structure of aerosol particles on their activity at sintering is investigated. It is revealed, that activity of nanostructured submicron powders is comparable to activity of ultradisperse powders, but aerosol powders are not inclined to formation of multiparticle agglomerates.

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ (Ti, Al)N, ОСАЖДЕННЫЕ ИЗ СЕПАРИРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

С.Д. Латушкина<sup>1</sup>, Д.В. Куис<sup>2</sup>, И.М. Романов<sup>1</sup>,  
А.Г. Жижченко<sup>1</sup>, О.И. Гапанович<sup>1</sup>, О.Ю. Пискунова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь; [dmitrykuis@mail.ru](mailto:dmitrykuis@mail.ru)

Приведены результаты исследования структуры и физико-механических свойств (Ti, Al)N-покрытий, осажденных из двух источников сепарированной плазмы вакуумной дуги при различных технологических условиях.

Повышение работоспособности режущего инструмента за счет увеличения его стойкости, надежности является одним из главных факторов обеспечения эффективности современного производства. Интенсивный износ контактных площадок инструмента определяется активным протеканием физико-механических процессов вследствие высоких напряжений и температур при работе инструмента. Высокоскоростная обработка увеличивает температурную нагрузку на инструмент в первую очередь в случае обработки материалов с низкой теплопроводностью. Перспективным направлением развития исследований по решению этой проблемы является использование процесса вакуумно-плазменного осаждения покрытий на инструментальный материал.

В настоящее время получил развитие класс многокомпонентных покрытий на основе TiN с нанокompозитной структурой, механизм образования которой связывают с сегрегацией одной фазы по границам зерен другой фазы, в

результате чего прекращается рост кристаллитов, что может существенно изменить физико-механические свойства покрытия [1].

Осаждение композитных покрытий в большинстве случаев производят с использованием сплавных катодов, мишеней. Однако при распылении сплавов не всегда удается сохранить фазовую идентичность материала катода и покрытия. Поэтому представляет интерес способ одновременного использования нескольких катодов, изготовленных из чистых металлов, при котором потоки частиц от нескольких источников смешиваются в один поток, в результате происходит конденсация покрытия. Применение сепарирующих систем, обеспечивающих отсутствие в плазменном потоке макрочастиц (капельной фазы), позволяет снизить пористость, шероховатость осаждаемых покрытий, что существенно влияет на эксплуатационные характеристики последних [2].

В настоящей работе применялся комплексный подход к формированию защитных слоев, включающий в себя осаждение покрытий многокомпонентного состава с использованием сепарированных плазменных потоков. Цель исследования – изучение структуры и физико-механических свойств (Ti, Al)N-покрытий, осажденных из двух источников сепарированной плазмы вакуумной дуги при различных технологических условиях.

Осаждение покрытий осуществлялось на вакуумно-дуговой модернизированной установке УРМЗ.279.048. В качестве сепаратора макрочастиц испаряемого материала катодов использовался двухканальный Y-образный плазменный фильтр, магнитная система которого позволяла смешивать разноименные (Ti и Al) потоки плазмы и одновременно осаждают их на подложке.

Для получения покрытий применялись катоды титана марки ВТ1-0 и алюминия чистоты 99,99%, реакционным газом являлся азот чистоты 99,98. Осаждение при различных режимах осуществлялось на подложки из твердого сплава. Ионная очистка их поверхности проводилась воздействием высокоэнергетических ионов титана при  $U = 1$  кВ и  $t = 5$  мин. Получение пленок осуществлялось при следующих

технологических параметрах: парциальное давление азота  $(0,3-0,6) \cdot 10^{-2}$  Па, ток дуги титанового катода 55 А, ток дуги алюминиевого катода 50–60 А, потенциал смещения 100 В. Толщину покрытий контролировали с помощью многолучевого интерферометра МИИ-4. Время осаждения выбирали таким образом, чтобы толщина покрытий составляла  $(3 \pm 0,1)$  мкм.

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и электронографии тонких пленок на отражение исследовались морфология поверхности, фазовый состав и структура осажденных пленок (Ti, Al)N. Микротвердость покрытия измеряли микротвердомером Dugamin при нагрузке 25 г.

Как показали проведенные исследования, морфология поверхности покрытий характеризуется микроячеистой структурой, аналогичной структуре покрытий на основе чистого титана. Отсутствие капель на поверхности и в объеме покрытия (рис. 1) свидетельствует об эффективной работе используемой сепарирующей системы.

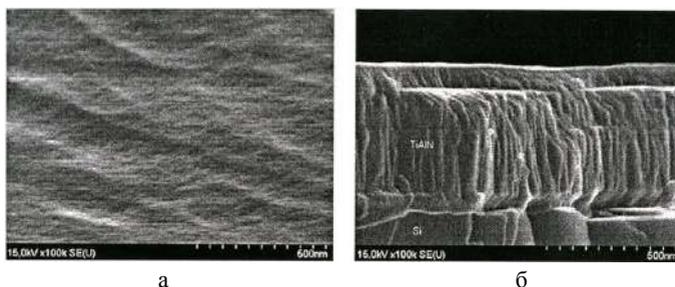


Рис. 1. Морфология поверхности осаждаемого покрытия (а) и фрактограмма осаждаемых покрытий (б)

В результате ступенчатого травления пленки (Ti, Al)N с помощью высокоэнергетического пучка ионов аргона Ar установлено равномерное распределение элементов в пленках (Ti, Al)N по толщине, что свидетельствует о достижении

необходимой степени смешения плазменных потоков в сепарирующей системе. Это является существенным фактором при использовании технологии в промышленных целях, так как сохранение элементного состава в покрытии при работе инструмента в реальных условиях (уменьшение толщины в результате износа) обеспечивает стабильность его упрочняющих свойств при длительной работе.

Анализ результатов рентгеновских исследований показал, что при использовании алюминиевого и титанового катодов в покрытии появляются линии кристаллической фазы соединения (Ti, Al)N, которое представляет собой твердый раствор Al в решетке TiN с кубической структурой типа NaCl. Для этой фазы рассчитаны значения периода решетки  $d$  и средний размер областей когерентного рассеяния  $L$  (см. таблицу). Полученные результаты согласуются с литературными данными, где показано, что пленка (Ti, Al)N характеризуется кубической структурой TiN с уменьшенным периодом решетки, если атомная концентрация Al не превосходит 60% [3].

### Структурные и механические характеристики композиционных покрытий

Покры- тие	I, А (титано- вый катод)	$P \cdot 10^{-2}$ , Па	I, А (алюмин- иевый катод)	Ti, мас. %	Al, мас. %	$d$ , нм	$L$ , нм	H, ГПа
TiN	55	0,6	–	88,2	–	0,429	28	26,5
(Ti, Al)N	55	0,3	40	83,11	5,18	0,425	28	29,8
			50	72,83	13,68	0,421	20	36,9
			60	64,27	23,86	0,419	14	32,1
		0,6	40	77,9	4,86	0,427	28	30,1
			50	71,12	11,64	0,422	15	38,4
			60	65,31	20,34	0,419	13	31,5
AlN	–	0,6	55	–	76,8	–	16	19,2

Известно, что комбинация двух и более

нанокристаллических фаз в составе одного покрытия формирует сложную конфигурацию межзеренных границ, что приводит к повышению микротвердости. Проведенные исследования показали, что при содержании Al в покрытии в интервале 10–15% его микротвердость существенно увеличивается по сравнению с покрытиями TiN. Дальнейшее увеличение концентрации Al в составе покрытия приводит к снижению его микротвердости.

Таким образом, полученные результаты могут свидетельствовать о том, что при данных технологических условиях осаждения наблюдается эффект сегрегации легирующего элемента (в нашем случае, алюминия) на границах зерен, обеспечивающий повышенные физико-механические свойства [4].

Известно, что при очень высоких скоростях обработки невозможно снизить температуру резания в зоне непосредственного контакта. В этом случае преобладает механизм окислительного изнашивания, обусловленный взаимодействием кислорода с материалом покрытия, поэтому необходимо контролировать сопротивление формируемых покрытий высокотемпературному окислению. Окисляемость образцов с покрытиями (Ti, Al)N изучали при нагреве в воздушной среде в диапазоне температур 200–700 °С и выдержке 1 ч.

Электроннографические исследования позволили определить изменение структурного состояния пленок до и после отжига при температуре 700 °С. Присутствие на электронограммах свеженапыленных пленок характерного гало свидетельствует об аморфности последних (рис. 2, а). Отжиг пленок приводит к их рекристаллизации, образованию зернистой кристаллической структуры (рис. 2, б). Расчет межплоскостных расстояний электронограммы в этом случае показал, что наиболее вероятными кристаллическими фазами отожженных пленок (Ti, Al)N являются кубический TiN и

орторомбическая модификация  $Ti_3AlN$ . Как показали измерения, существенного изменения микротвердости и окисления в данном температурном интервале отожженных покрытий с содержанием алюминия 10–15% не происходит. Это обусловлено как отсутствием несвязанного алюминия в составе покрытия, так и термодинамической устойчивостью фазовых соединений формируемого конденсата. В результате элементного анализа также не выявлено диффузионного переноса при отжиге во всем выбранном температурном интервале из подложки (твердого сплава) в объем покрытия.

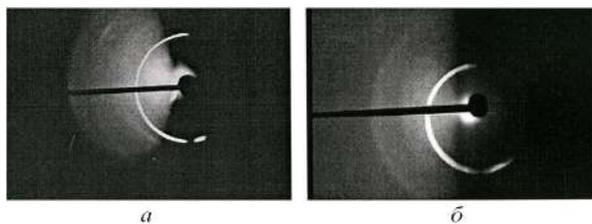


Рис. 2. Электронограммы на отражение пленок  $(Ti, Al)N$ : а – до отжига, б – после отжига при температуре 700 °С

Таким образом, предложенная технология позволяет формировать энергетически устойчивые структуры, обеспечивающие повышение как микротвердости покрытий, так и стойкости их к высокотемпературному окислению.

### Литература

1. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами // Успехи физики металлов. 2007. № 3. С. 171–246.

2 Мрочек Ж.А., Вершина А.К., Иващенко С.А. и др. Плазменно-вакуумные покрытия. Минск, 2004.

3. Mayrhofer P.H., Music D. and Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase

stability of super-saturated  $Ti_{1-x}Al_xN$  //J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 904 – 906.

4. Kimura A., Hasegawa H., Yamada K., Suzuki T. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 120–121. –P. 438–441.

## **NANOSTRUCTURED COMPOSITE (Ti, Al)N COATINGS DEPOSITED BY SEPARATED VACUUM ARC PLASMA**

**<sup>1</sup>Latushkina S.D., <sup>2</sup>Kuis D.V., <sup>1</sup>Romanov I.M.,**

**<sup>1</sup>Zhizhchenko A.G., <sup>1</sup>Gapanovich O.I., <sup>2</sup>Piskunova O.Y.**

<sup>1</sup> Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences  
of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

The results of investigation of structure and physical-mechanical properties of (Ti, Al)N coatings, deposited from two separated vacuum arc plasma sources under different technological conditions are shown in this paper.

## PLANAR NANOSTRUCTURES WITH INDUCTIVE IMPEDANCE: EXPERIMENT, THEORY, APPLICATION

J.A. Fedotova<sup>1</sup>, P. Zhukowski<sup>2</sup>, T.N. Koltunowicz<sup>2</sup>, A.K. Fedotov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Centre for High Energy and Particle Physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus; [julia@hep.by](mailto:julia@hep.by)

<sup>2</sup>Lublin University of Technology, Lublin, Poland

<sup>3</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

Effect of “negative capacitance” was observed in “metal-dielectric” granular films ( $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCoZr-PbZrTiO}_3$ ) and explained basing on elaborated model of hopping conductivity in alternating electric current. Combined analysis of films phase composition and phase shift angle  $\theta$  of electric current against frequency  $f$  of applied external voltage being analyzed as a function of temperature  $T$  assumes that observation of inductive contribution should be interpreted as the formation of “core-shell” nanoparticles. Perspectives of “negative capacitance” (NC) effect in films for designing of new planar electronic devices are discussed.

### Introduction

Designing and investigation of new multifunctional nanomaterials, with silicon processing planar technology is important task in modern materials science. In this context, nanocomposite (granular) films containing metallic nanoparticles inside dielectric matrix with variable metal-dielectric fractions ratios are very promising. Combination of morphological, structural and phase peculiarities of films makes possible to modify their magnetization, coercive force, magnetoresistance and electrical conductivity in wide range of values as well as their tuning towards desired combination for concrete application in industry. Moreover, the advantages of well-established technological process of films synthesis are its low

cost and perfect reproducibility of prepared nanostructures. It is demonstrated in our previous research that granular films could be characterized with very unusual physical properties, like perpendicular magnetic anisotropy and the effect of “negative capacitance” (NC). In particular, the latter one could be applied for the designing of planar non-coil inductive elements with high effective inductive contribution. Present paper is focused on experimental results regarding “negative capacitance” effect in nanocomposite films, its theoretical consideration and possible industrial application.

### Experiment

Experimental study was performed on  $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $28 \leq x \leq 64$  at. %) и  $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{PbZrTiO}_3)_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 85$  at. %) granular films (1–3  $\mu\text{m}$  thickness), sintered in atmospheres of Ar (*nonoxidized films*) and Ar+O<sub>2</sub> (*oxidized films*) at varying oxygen pressure ( $P_{\text{O}} = (2,0–5,0) \cdot 10^{-3}$  Pa). The details of synthesis procedure were described in [1]. Structure and phase composition of films were studied in detail by Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy (also in high-resolution mode), X-ray diffraction [2, 3]. Electrical conductivity in films under alternating electric current was studied by impedance spectroscopy. Measurements of admittance  $G(f, T)$  of the samples studied have been performed in a cryostat with a special PC-based control system at the measuring temperatures  $T$  from 80 to 373 K by 5 K steps. A set-up for the  $G(f, T)$  measurements used either precision AC bridge HIOKI 3532 LCR HiTESTER (for the frequency range of 50 – 100 kHz) or precision Hewlett Packard LCR-meter HP 4284A (for measurements at the frequencies 100 kHz – 10 MHz). In more detail this procedure was described in [4-6].

### Experimental results

Experimental dependencies of phase shift angle  $\theta$  of electric current against frequency  $f$  of applied external voltage for selected  $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  and  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$  are shown in Fig. 1.

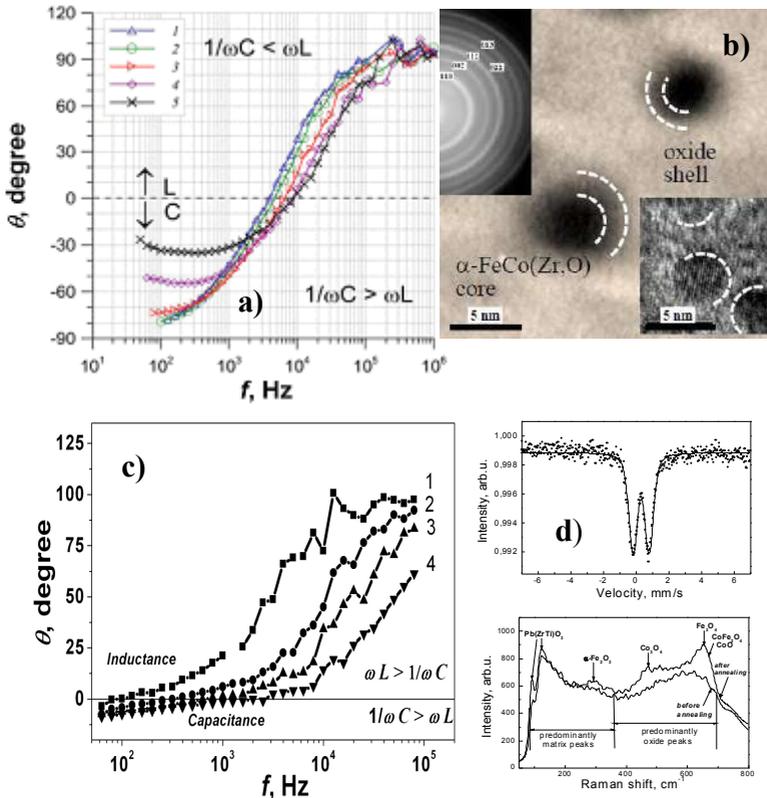


Fig. 1. Typical  $\theta(f)$  curves for the as-deposited  $(\text{FeCoZr})_{43}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57}$  (a) and  $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$  (c) films sintered in Ar+O atmosphere measured at various temperatures  $T$ . For  $(\text{FeCoZr})_{43}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57}$  films  $T = 153$  K (1), 178 K (2), 218 K (3), 258 K (4), 293 (5); for  $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$  films  $T = 243$  K (1), 263 (2), 283 (3), 303 (4). Pictures b) and d) present basic confirmations of nanoparticles oxidation and “core-shell” structure of nanoparticles [2, 3]

$\theta(f)$  curves reveal positive values at high frequencies that should be interpreted as NC effect or inductive contribution  $L$  into equivalent circuit schemes. One should note that similar dependencies were observed also in nonoxidised films, however, effect was comparatively small. Additionally, as reported in [5] the NC effect for oxidized  $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  was observed only at

temperatures lower than 120 K in as-deposited state and shifted to room temperatures and higher frequencies after a special heat treatments. At the same time, as is seen from Fig. 1b,  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{1-x}$  films display large positive values of the phase angle shift  $\theta$ , approaching  $+90^\circ$  at  $f > 10^4$  Hz, at  $T > 240$  K even in the as-deposited state. Basing on the detailed study of structure and phase composition of  $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  and  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$  sintered in Ar and Ar+O, reported in [2, 3], one should assume that NC effect is progressively enhanced in nanocomposites containing either “metal core-oxide shell” or fully oxidized nanoparticles.

### **Model of hopping conductivity in alternating current**

Although the physical origin of NC has been discussed in the literature, its concept is still not fully understood. Some of proposed mechanisms are assigned to the influence of the metal-semiconductor interface (trapping processes, charge carriers capture and emission, space charge effect or contact injection) as well as to purely electrostatic charge redistribution inside nanostructures (devices) or inhomogeneous material and explained by reference to impact ionization, injection of minority carriers or an imaginary component in the carrier mobility. For granular films we propose new effective model which basic points are summarized below. This model takes into account that electrons in metal-dielectric nanocomposite are localized in the neutral potential wells – metallic nanogranules, see Fig. 2 a and b. The probability of every jump in the unit of time  $p(T)$  is a function of temperature  $T$ , mean distances  $a$  between wells, dimensions of granules and energy of jump activation  $\Delta E_p$ . The applied external alternating electric field

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (1)$$

with circular frequency  $\omega = 2\pi f$  is considered as weak, so that it determines only the direction of jump but does not change the probability  $p(x, T, \Delta E_p)$  of electron jump from one to another well.

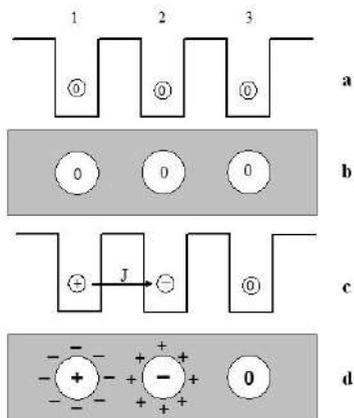


Fig. 2. Schematic image of potential wells or granules (a, c) in dielectric matrix (b, d) before (a, b) and after (c, d) electron hopping between wells under exposure of external alternating electric field  $E$ . Granules are white circles and matrix is grey

At applied external voltage  $E$ , in the first half-period the 1<sup>st</sup> jump of electron from the 1<sup>st</sup> neutral well to the 2<sup>nd</sup> one occurs, and the electrical dipole appears between these two charged nanoparticles, Fig. 2c, d. When  $E$  changes its direction during the next half-period, the electron, localized in the 2<sup>nd</sup> well, should make the next jump back to the 1<sup>st</sup> granule. But charged nanogranules (due to the trapped or deficient electron) are surrounded by dielectric matrix  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or PZT), which becomes polarized (see, Fig. 2d). This effect leads to the increase of the life time  $\tau_m$  ( $\gg \tau$ ) of electron captured in the 2<sup>nd</sup> well because it cannot return back to the 1<sup>st</sup> well during the next half-period of AC  $E$  applied. So the formation of dipole (and polarization of matrix around nanogranules) results in redistribution of the probability density  $p$  for the next jump of electron either backward to the first nanoparticle (under subjection of negative half-period of AC) or forward to the next (3<sup>rd</sup>) one. The summary current density of hopping electrons in this process can be presented as

$$j = GE_0 \{ \sin\omega t + p \sin[\omega(t - \tau_m)] - (1 - p) \sin[\omega(t - \tau_m)] \}, \quad (2)$$

where  $t$  is a running time [6-7].

The above mentioned processes causing the AC electron hopping transfer results in the arising of active component of

alternating current for parallel equivalent circuit of nanocomposite sample [4-6]

$$j_r = GE_0 \sin \omega i \cdot [1 - \cos \omega \omega_m + 2 p \cos \omega c_m]. \quad (3)$$

It is see that for low frequencies the  $j_r(\omega)$  can be presented as

$$j_r = j_{LF} = 2 p GE_0 \sin \omega i, \quad (4)$$

so that at  $\omega \rightarrow 0$ , i.e. for direct current, the expression of real part of admittance in is transformed into

$$G_{LF}(\omega \rightarrow 0) \approx 2 p. \quad (5)$$

In high-frequency range

$$j_r = j_{HF} \cong GE_0 \sin \omega t. \quad (6)$$

So that, when  $\omega = \pi/2 \tau_m$ , we obtain

$$G_{HF}(\omega \rightarrow \infty) \approx 1. \quad (7)$$

For the intermediate region of frequencies (between LF and HF limits) active component of alternating current can be described by the known Mott's law [7]

$$G(f) \approx G_0 f^\alpha, \quad (8)$$

where  $G_0$  is the coefficient but the exponent  $\alpha$ , as differentiated on Mott model, is dependent on frequency  $\alpha(f)$  [4-6]. Thus, in accordance with our model, in the dielectric regime  $G(f)$  dependences for the composites studied should be characterized by the shape close to sigmoid-like with three characteristic frequency regions:  $G_{LF} \approx \text{const}$  for low frequencies;  $G_{HF} \approx \text{const}$  for high frequencies, where  $G_{HF} > G_{LF}$ ; and intermediate region described by Mott's law with frequency dependent  $\alpha = \alpha(f)$ . Such nearly sigmoid-like behavior of  $G(f, T)$  that were experimentally observed [4-6] allows to estimate the values of the probability density  $p$  and frequency factor  $\alpha$  from the developed model. Frequency factor  $\alpha$  was calculate basing on probability  $p$ , that was experimentally estimated assuming ratio between  $G_{LF}(T)$  and  $2G_{HF}(T)$ . This method was also used for fitting of  $G(f)$  curve at the intermediate range

of frequencies. The predicted by our model [4-6] increase of mean life time  $\tau_m$  of hopping electrons is determined by relation

$$f \leq \frac{1}{2\tau_m} \approx f_{\min}, \quad (9)$$

where  $f_{\min}$  is frequency at which  $\theta(f)$  crosses abscissa axis in Fig. 1.

Plotting the  $f_{\min}(T)$  dependence in Arrhenius scale for the sample  $(\text{FeCoZr})_{42}(\text{PZT})_{58}$  demonstrates its linearization, see Fig. 3. The slope of this straight line allows to estimate both the activation energy ( $\Delta E_p$ ) of the polarization process (dipole inducing) and times  $\tau_m$  of its presence (mean  $\tau$  of hopping electrons on granules) as 300 meV and  $10^{-3} - 10^{-4}$  s correspondingly.

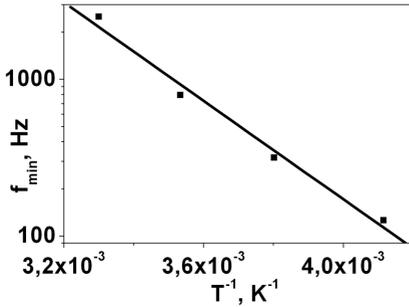


Fig. 3. Temperature dependence of  $f_{\min}$  value in relation (10) in Arrhenius scale for the sample  $(\text{FeCoZr})_{42}(\text{PZT})_{58}$

Therefore for the frequencies  $f > f_{\min}$  the phase delay  $2\pi f\tau_m$  of the next jump either back to the 1<sup>st</sup> granule or forward to the 3<sup>rd</sup> granule under subjection of external alternating electric field  $E$  can become greater than  $2\pi$ . For large values of  $\tau_m$  this creates possibility for positive angles of the phase shifts  $\theta$  and properly NC (inductive-like contribution) effect in the studied nanocomposites. The value of “effective” inductive contribution  $L$  was estimated basing on the correspondent equivalent circuits to be as high as  $20 \mu\text{H}/\mu\text{m}^3$  at 1 MHz that is much higher than in the case of known diods, p-n-p junctions, metal-semiconductor interfaces. Observation of the inductive contribution is prospective for designing of planar noncoil-

like inductances for high-frequency applications compatible with silicon planar technology.

**Acknowledgements.** *The work of Belarusian group was supported by the Foundation for Polish Science, the VYSBY Program of Swedish Institute, and State Program of Belarus “Composite materials”, Belarusian State program “Functional materials”, projects 1.16 and 1.23.*

### References

1. Zolotukhin I. V., Kalinin Yu. E. *et al.* // J. Nanostruct. Polymers Nanocomp. 2006. Vol. 2. P. 23–28.
2. Fedotova J., Przewoznik J. *et al.* Magnetoresistance in FeCoZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films containing “metal core-oxide shell” nanogranules // J. Phys. D. 2011. Vol. 44. P. 495001–1–12.
3. Kasiuk J.V., Fedotova J.A., *et al.* Effect of oxygen pressure on phase composition and magnetic structure of FeCoZr-Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> nanocomposites // *Physics of the Solid State*. 2012. Vol. 54. P. 178–184.
4. Andriyevski B., Patryn A. *et al.* Impedance spectroscopy study of amorphous composites  $x(\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.10})+(1-x)(\text{Al}_2\text{O}_3)$  // *Przegled Elektrotechniczny*. 2008. Vol. 84, No.3. P. 117–119.
5. Kołtunowicz T.N., Żukowski P. *et al.* Hopping conductance in nanocomposites  $(\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  manufactured by ion-beam sputtering of complex target in Ar+O<sub>2</sub> ambient // *Acta Physica Polonica A*. 2011. Vol. 120, No.1. P. 39–42.
6. Żukowski P., Kołtunowicz T. *et al.* Hopping conductivity of metal-dielectric nanocomposites produced by means of magnetron sputtering with the application of oxygen and argon ions // *Vacuum*. 2009. Vol. 83. P. S280–83.
7. Mott N.F., Davis E.A. *Electron process in non-crystalline materials*, Oxford: Clarendon Press, 1979. – 320 p.

## ПЛАНАРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ С ИНДУКТИВНЫМ ИМПЕДАНСОМ: ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕОРИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

<sup>1</sup>Федотова Ю.А., <sup>2</sup>Жуковский П., <sup>2</sup>Колтунович Т.Н.,  
<sup>3</sup>Федотов А.К.

<sup>1</sup>Национальный центр физики частиц и высоких энергий БГУ,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Люблинский технический университет, Люблин, Польша

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

Обнаружен и объяснен эффект «отрицательной емкости» в гранулированных пленках «металл-диэлектрик» ( $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCoZr-PbZrTiO}_3$ ) на основании предложенной модели прыжковой проводимости на переменном электрическом токе. Совместный анализ фазового состава пленок и угла фазового сдвига  $\theta$  электрического тока в зависимости от частоты внешнего напряжения  $f$  и температуры  $T$  позволяет предположить, что наблюдение индуктивного вклада следует интерпретировать, как результат формирования наночастиц со структурой типа «ядро-оболочка». Рассмотрены перспективы применения эффекта «отрицательной емкости» в пленках для разработки новых планарных электронных устройств.

## **ОРИЕНТАЦИЯ И ТОПОЛОГИЯ ПАРОФАЗНЫХ НАНОСТРУКТУР CdTe И PbTe**

**Д.М. Фреик, Я.П. Салий, И.М. Лищинский, Я.С. Яворский**  
Прикарпатский национальный университет, Ивано-Франковск,  
Украина; [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

Тонкие пленки CdTe и PbTe получены в квазизамкнутом объеме методом «горячей стенки» на сколах (0001) слюды – мусковит. Из сопоставления смоделированной поверхности пленки с результатами атомно-силовой микроскопии проанализировано формирование топологии эпитаксиальных наноструктур. Оказалось, что при увеличении температуры испарения и времени осаждения конденсата, понижается порядок симметрии нанообразований. Установлено, что нанокластеры PbTe при температурах осаждения 350–630 К формируются наложением тригональных пирамид с боковыми гранями {100} и основанием (111), параллельным плоскости (0001) слюды. Определена энергия активации мономолекулярного механизма роста пирамид.

В последние два десятилетия внимание ученых сосредоточено на исследовании свойств объектов размером 1–100 нм, электронная подсистема которых подчинена квантово-механическим законам [1]. При этом на первый план выходят технологические разработки, связанные с получением структур заданных форм, размеров, степени поверхностного совершенства. Перспективными с точки зрения практической реализации следует считать парофазные методы осаждения конденсата [2, 3]. При их реализации, как правило, имеют место морфологические изменения поверхности наращиваемых слоев за счет механических напряжений, обусловленные

несоответствиями постоянных решеток, коэффициентов линейного расширения конденсата и подложки.

Размер, форма и плотность пирамид поверхности зависят от температуры подложки и условий, обеспечивающих формирование только 2D- или 3D-структур [1].

Часто исследователей интересовали количественные характеристики молекулярных потоков (скорость роста и температура подложки), а энергетические изменения выращиваемой поверхности вследствие морфологических процессов не принимались во внимание.

Кроме того, важной является задача построения теоретического описания процесса роста, позволяющего получить простые аппроксимации для кинетики топологических характеристик парофазного конденсата [4].

Выполненные в последние годы с использованием АСМ-исследования [5] сосредоточены на начальных стадиях роста вакуумных конденсатов. Они показывают, что в характерном для метода «горячей стенки» режиме полной конденсации стадии зарождения, независимого роста и коалесценции островков существенно разнесены по времени. При этом стадия эволюции сложившегося пирамидального рельефа, характерного для пленок CdTe и PbTe, требует дополнительного изучения.

Цель работы – построение и исследование модели гетероэпитаксиального роста наноструктур CdTe и PbTe, осажденных на поверхность (0001) слюды – мусковит с паровой фазы. Особое внимание уделяется нахождению прозрачных выражений для топологических характеристик их поверхности, которые удобны для сравнения с экспериментом и позволяют проводить анализ ростовой динамики в конкретных системах.

На рис. 1 приведено распределение азимутального угла вектора нормали к поверхности объектов трех образцов, полученных при постоянной температуре подложки 250 °С и одинаковом времени осаждения 5 мин для различных температур испарителя: 400, 450 и 500 °С. Поле сканирования

составляет  $1 \times 1$  мкм, а количество точек  $512 \times 512$ . Расстояние между основными пиками для образца № 7 равно примерно  $60^\circ$ , поэтому объекты в латеральном направлении имеют симметрию 6-го порядка. Для образца № 6 характерно угловое расстояние  $90^\circ$ , что соответствует симметрии 4-го порядка. У образца № 2 угловое расстояние между пиками составляет  $120^\circ$ , а значит, они имеют симметрию 3-го порядка. Заметим, что на распределениях присутствуют незначительные пики другой ориентации.

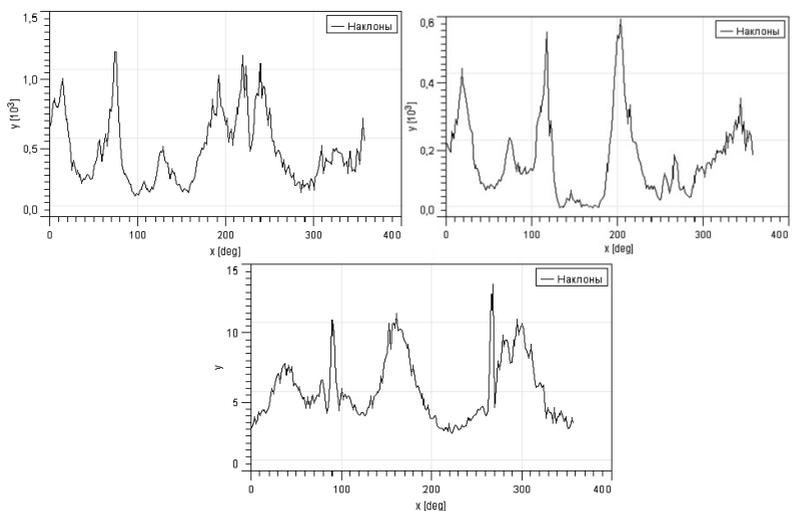


Рис. 1. Распределение азимутального угла вектора нормали к поверхности для конденсатов CdTe на сколах (0001) слюды – мусковит для различных температур испарителя: 400, 450 и  $500^\circ\text{C}$ .

Таким образом, с увеличением температуры испарителя на  $50^\circ\text{C}$ , симметрия объектов на поверхности конденсата меняется от оси 6-го порядка через ось 4-го до оси 3-го порядка. Среди преобладающих ориентаций присутствуют также грани других ориентаций.

С увеличением времени осаждения симметрия объектов изменяется подобным образом: 6, 4, 2, 1.

Выявленные ориентационные эффекты, а именно уменьшение симметрии образований при повышении, как температуры испарения навески, так и времени осаждения пара на подложку связаны с увеличением массы конденсированного материала. При этом разрастание кристаллитов препятствует формированию совершенных морфологических форм.

Изучены приросты высот  $\Delta h$  между соседними точками на АСМ-изображении поверхности для серии образцов с изменением температуры испарителя и времени осаждения при фиксированных других параметрах. Установлено, что экспериментальные значения спрямляются в координатах  $\ln N - \Delta h$ , где  $N$  – количество приростов, а  $\Delta h$  – величина прироста. Эти зависимости можно представить в виде  $\ln N = \ln N_0 + k\Delta h$ , где  $N_0$  – количество приростов при  $\Delta h = 0$ .

В первой серии исследований параметром служила температура испарителя, во второй серии – время осаждения.

Из первой зависимости имеем характерную энергию активации процесса роста структур 0,9 эВ, сопоставимую с энергией связи молекул CdTe на поверхности конденсата. Из второй зависимости получаем характерное время осаждения ~9 мин, определяющее временной интервал процесса формирования заданных структур.

Плотность островков увеличивается, а их размер уменьшается при понижении температуры подложек и увеличении скорости осаждения. На этой стадии распределение высот изменяет свою форму, перемещая наиболее вероятную высоту в сторону больших высот, а максимальная высота пирамид остается неизменной. Разброс высот пирамид остается неизменным с изменением температуры и скорости осаждения. В типичном для метода «горячей стенки» режиме полной конденсации высота пирамид большую часть времени растет пропорционально  $t^{1/2}$ . При высокой температуре и послыном росте процесс заполнения слоев периодически повторяется. Средняя высота конденсата увеличивается линейно со

временем, а максимальная и наиболее вероятная высота пирамид есть периодические функции времени. Изложенная в работе геометрическая модель формирования конденсата позволяет в аксиоматическом виде описать все стадии ее формирования в зависимости от условий роста и физических параметров системы.

На основе моделирования поверхности эпитаксиальных структур проанализированы результаты исследований атомно-силовой микроскопией топологии поверхности пленок PbTe и CdTe, выращенных из паровой фазы методом горячей стенки на сколах (0001) слюды – мусковит марки СТА.

Процесс роста поверхностных объектов PbTe при температурах осаждения 350–630 К осуществляется наложением тригональных пирамид с гранями системы {100}, которые ориентированы плоскостями (111) параллельно плоскости (0001) слюды. Выявлены особенности кинетики процесса формирования поверхностных кристаллических пирамид. Энергия активации мономолекулярного механизма роста поверхностных структур составляет 0,06 эВ.

Установлены особенности ориентационной симметрии образований конденсатов CdTe. Показано, что при повышении температуры испарения навески и времени осаждения конденсата симметрия кристаллитов снижается. Определена энергия активации роста структур поверхности и характерное время их формирования.

### **Литература**

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем / Под ред. А.Я. Шика. М.: Наука, 2001. – 160 с.
2. Бубнов Ю.З., Лур'е М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. Л.: Энергия, 1975. – 161 с.

3. Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Львів.: Вища школа, 1988. – 152 с.

4. Дубровский В.Г., Цырлин Г.З.. Кинетика роста пленок при зародышевом механизме формирования слоев // Физика и техника полупроводников. 2005. Т.39, № 11. – С. 1312–1319.

5. Sheremeta T.I., Prokopenko I.V., Lytvyn P.M., Vodop'yanov V.M., Bakhtinov A.P., Slyn'ko E.I.. Peculiarities of the PbTe nanoislet formation on BaF<sub>2</sub> substrate at «hot wall» epitaxy method investigated by atomic force microscopy // Functional materials. 2007. V.14, № 1 – P. 376–380.

### **ORIENTATION AND TOPOLOGY OF VAPOR-PHASE NANOSTRUCTURES CdTe AND PbTe**

**Freik D.M., Saliy Ya.P., Lishynskiy I.M., Yavorskiy Ya.S.**  
Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The thin-film CdTe and PbTe nanostructures on (0001) substrates of mica-muscovite are obtained in quasi-closed volume by hot wall technique. The analysis of atomic – force microscopy results are based on modeling surface of the film. Symmetry of nanoobject is lowered with increasing temperature evaporation and time of deposition. The PbTe nanoclusters at deposition temperature 350–630 K are formed by overlapping trigonal pyramids with facets of {100} are parallel to a plane (0001) of mica-muscovite. The activation energy of monomolecular mechanism growth is determined.

## **МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ И МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НАНОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА**

**Д.М. Фреик, Б.С. Дзундза,**

**Л.И. Межиловская, Я.С. Яворский**

Прикарпатский национальный университет имени Василия  
Стефаника, г. Ивано-Франковск, Украина; freik@pu.if.ua

Исследовано влияние межфазных границ на рассеяние носителей тока в наноструктурах теллурида свинца, осажденных на подложках из полиамидной ленты от их толщины.

### **Введение**

Наноструктуры теллурида свинца являются перспективными для создания на их основе активных элементов микро- и оптоэлектроники: детекторов и источников инфракрасного излучения оптического спектра, термоэлектрических преобразователей энергии [1]. Свойства таких структур в значительной степени зависят от электронных процессов, происходящих на поверхности и межкристаллитной границе. Здесь, в частности, необходимо учитывать рассеяние на межфазных и межзеренных границах, дислокациях несоответствия и других дефектах роста [2].

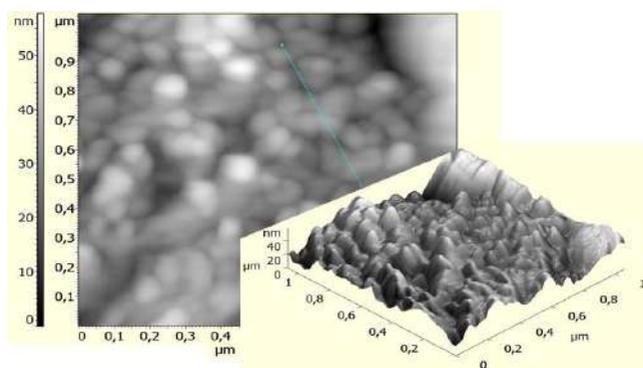
### **Методика эксперимента**

Наноструктуры получали из паровой фазы методом открытого испарения в вакууме на подложки из полиамидной ленты типа ПМ-1. Температура испарителя составляла  $T_{\text{в}} = 860\text{--}970$  К, а температура подложек  $T_{\text{п}} = 420\text{--}520$  К. Толщину конденсата задавали временем осаждения в диапазоне 0,5–15 мин и измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

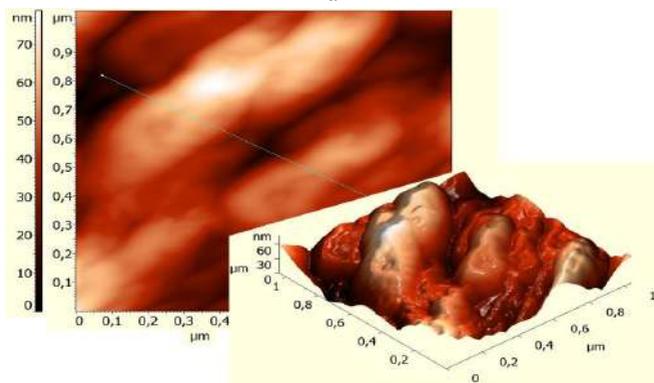
Измерения электрических параметров пленок проводили на воздухе при комнатной температуре в постоянных магнитных

полях. Измеряемый образец имел четыре холловских и два токовых контакта. В качестве омических контактов использовались пленки серебра. Через образцы протекал ток  $\sim 0,1\text{--}1$  мА. Магнитное поле направлялось перпендикулярно к поверхности пленок при индукции 1,5 Тл.

Полученные образцы исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) в режиме периодического контакта. АСМ-изображения конденсаторов приведены на рис. 1. Видно, что



а



б

Рис. 1. АСМ-изображения наноструктур PbTe на полиамиде. Толщина 0,16 мкм (а), 0,76 мкм (б)

они состоят из наноразмерных кристаллитов пирамидальной

формы. Из профилограмм определены зависимости размеров кристаллитов в латеральном и нормальном к подложке направлениям от толщины конденсата (рис. 2). С ростом толщины размеры кристаллитов также увеличиваются в обоих направлениях с выходом на насыщение при толщине более 1 мкм.

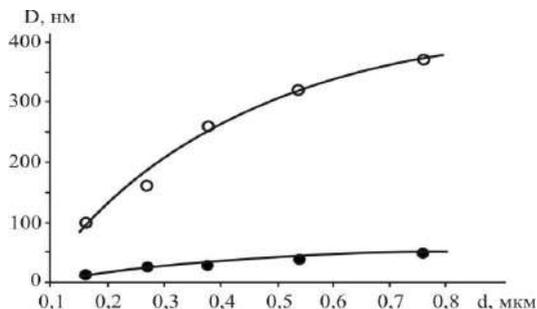


Рис. 2. Зависимость размеров кристаллитов в латеральном (○) и нормальном (●) к поверхности подложки направлениях от толщины наноструктуры PbTe

### Элементы теории

При условии преобладания рассеяния носителей тока на поверхности ( $\mu_{\text{п}}$ ) и границах зерен ( $\mu_{\text{з}}$ ) удельное сопротивление пленок определяется правилом Маттисена [2]. Если концентрация носителей и эффективная масса являются постоянными, тогда

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{п}}} + \frac{1}{\mu_{\text{з}}}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – экспериментально определенная подвижность.

Время между двумя актами рассеяния на границах кристаллитов  $\tau_{\text{з}}$  определяется как

$$\tau_{\text{з}} = D\nu^{-1}, \quad (2)$$

здесь  $\nu$  – тепловая скорость носителей, которая в случае вырождения не зависит от температуры. При этом согласно [2]

$$\mu_3 = \frac{2q}{h} D \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

где  $D$  – средний размер зерна,  $q$  – заряд носителей,  $n$  – концентрация носителей,  $h$  – постоянная Планка.

Подвижность носителей тока в случае диффузного рассеяния на поверхности определяется как [2]

$$\mu_n = \mu_v (1 + \lambda / d)^{-1}. \quad (4)$$

Здесь  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега носителей,  $\mu_v$  – подвижность носителей в объемном материале.

Согласно модели Тейлера [3] рассеяние носителей заряда на границах зерен описывается временем релаксации  $\tau_0$  таким образом, что  $\lambda = \tau_0 v$ , где  $\lambda$  – эффективный средний свободный пробег носителей заряда. Тогда

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{3}{8} \lambda \frac{(1-P)}{d} \right]. \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_0$  – удельная электропроводность в бесконечно толстой пленке. Уравнение (5) выражают прямую линию  $y = A \pm Bx$  в координатах  $\sigma \sim d^{-1}$ , где  $A = \sigma_0$ ;  $B = -(3/8)\sigma_0\lambda(1-P)$ .

Из уравнения (5) следует, что прямая линия пересекает ось ординат при  $d^{-1} \rightarrow 0$  в точке, определяет  $\sigma_0$ . Тангенс угла наклона прямой определяет величину, в которую входит  $\lambda$ . Если рассматривать диффузное рассеяния, т. е.  $P = 0$ , то можно определить  $\lambda$ .

Определив длину свободного пробега  $\lambda$  (рис. 3), и используя формулу (4), имеем зависимость поверхностной подвижности  $\mu_n$  от толщины (рис. 4, кривая 1). Аналогично имея средний размер кристаллитов  $D$  и экспериментальное значение концентрации  $n_n$ , из выражения (3) получаем величину подвижности, которая учитывает влияние рассеяния носителей тока на межзеренных границах ( $\mu_3$ ) (рис. 4, кривая 2).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимости удельной проводимости от обратной толщины наноструктуры.

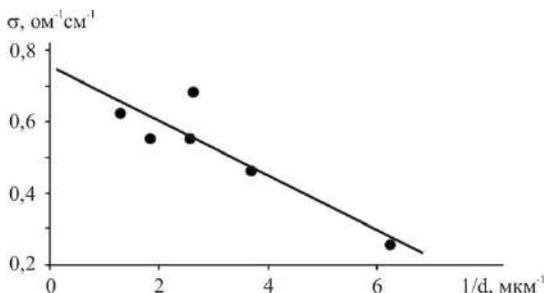


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости от обратной толщины для наноструктур PbTe ( $\sigma_0 = 0,75 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\lambda = 0,27 \text{ мкм}$ ) при температуре 300 К

Для комнатных температур определена средняя длина свободного пробега  $\lambda$  носителей тока, составляет  $\approx 260 \text{ нм}$ .

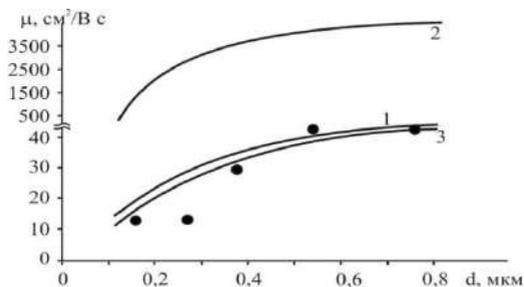


Рис. 4. Зависимость подвижности носителей тока  $\mu$  от толщины  $d$  для свежевращенных конденсатов PbTe при 300 К. Кривая 1 – подвижность носителей при учете рассеяния на поверхности  $\mu_n$ ; 2 – подвижность носителей, учитывающая рассеяние на границах зерен  $\mu_z$  в перпендикулярном к поверхности направлении; 3 – суммарная подвижность  $\mu$  согласно (1) ( $\bullet$  – эксперимент,  $\mu_v = 65 \text{ см}^2/\text{Vc}$ )

Наблюдаемый спад удельной электропроводности с уменьшением толщины обусловлен значительным диффузным рассеянием носителей на поверхности, которое становится доминирующим при  $d < 200 \text{ нм}$ . Это также подтверждают экспериментальные и расчетные зависимости подвижности носителей от толщины (рис. 4). Незначительный вклад

межзеренных границ (рис. 4, кривая 2) в рассеяние носителей обусловлен достаточно большим размером кристаллитов (рис. 2).

### **Заключение**

1. Исследованы зависимости удельной проводимости и подвижности носителей тока для наноструктур теллурида свинца, полученных из паровой фазы на полиамиде (ПМ-1), от их толщины.

2. Определены толщинные зависимости средних размеров кристаллитов в латеральном и нормальном направлениях к поверхности подложки наноструктур PbTe.

3. Показано, что доминирующим механизмом в PbTe является рассеяние носителей на поверхности наноструктур.

*Работа выполнена согласно комплексному научному проекту МОН Украины (государственный регистрационный номер 0113U000185).*

### **Литература**

1. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запукляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай, Івано-Франківськ, 2000.

2. Zemel J.N. In Recent developments epitaxial IV-VI films // J. Luminescence. 1973. Vol. 7. P. 524–541.

3. Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C. // Thin Solid Films. 1977. Vol. 44. P. 201.

## **INTERFACES AND SCATTERING MECHANISMS CHARGE CARRIERS IN NANOSTRUCTURES LEAD TELLURIDE**

**Freik D.M., Dzundza B.S., Mezhylovska L.Y., Yaworskiy Y.S.**

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine

The influence of interfaces on the scattering of charge carriers in nanostructures in lead telluride films deposited on substrates of nylon ribbons on their thickness.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ  
НАНОСТРУКТУРНЫХ НИТРИДОВ НИКЕЛЯ:  
МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**А.М. Прудников, А.И. Линник, Р.В. Шалаев,  
В.Н. Варюхин, Т.А. Линник**

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина  
НАНУ, г. Донецк, Украина; [prud@fti.dn.ua](mailto:prud@fti.dn.ua)

Синтезированы наноструктурные пленки нитридов никеля от фазы Ni до фазы Ni<sub>2</sub>N. Определены намагниченность насыщения  $4\pi M_S$  и температура Кюри  $T_C$  твердого раствора азота в никеле и нитрида Ni<sub>4</sub>N. Установлено, что с увеличением концентрации азота величины  $4\pi M_S$  и  $T_C$  уменьшаются. При нагреве на воздухе пленки наноструктурных нитридов никеля испытывают трансформацию с потерей азота вплоть до фазовых переходов со сменой структуры, а нитриды Ni<sub>3</sub>N и Ni<sub>2</sub>N – необратимый фазовый переход типа парамагнетик – ферромагнетик с дальнейшим необратимым преобразованием в оксид NiO.

Система Ni-N имеет только несколько хорошо идентифицированных фаз. Поскольку данные о магнитных свойствах противоречивы и недостаточно изученно поведение соединений Ni-N (в частности, в виде наноструктурных пленок) под влиянием внешних воздействий требуются дополнительные исследования.

В настоящей работе методом магнетронного распыления синтезирован весь спектр пленок нитридов никеля (от фазы Ni до фазы Ni<sub>2</sub>N) и исследованы изменение их магнитных свойств и модификация структуры при нагреве на воздухе.

Образцы наноструктурных пленок нитридов никеля получали магнетронным распылением никелевой мишени (ОСЧ) на подложки из стекла в атмосфере Ar с добавлением от 0 до 100 об. %  $N_2$  по технологии [1]. Выращена серия пленок, различающихся содержанием азота от 2 до 50 ат. % при постоянном времени роста 20 мин (толщиной  $\sim 200$  нм).

В работе использовали методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского анализа, оптической спектроскопии. Магнитные свойства пленок исследовали с помощью индуктивно-частотной установки, а термогравиметрический анализ процесса нагрева пленок выполняли с помощью установки TGA, созданной в Донецком физико-техническом институте НАН Украины [1].

Установлено, что при увеличении концентрации азота в составе пленок в них формируются следующие фазы: Ni (до 12 ат. %, твердый раствор азота в никеле),  $Ni_4N$  (18 ат. %),  $Ni_3N$  (25 ат. %) и  $Ni_2N$  (50 ат. %).

Наноструктурные пленки с фазами Ni и  $Ni_4N$  являются ферромагнитными. На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности насыщения  $4\pi M_s(T)$  этих пленок. Кривые 1–3 относятся к пленкам с Ni-фазой (твердые растворы азота в никеле), а 4 и 5 – к пленкам с нитридной фазой  $Ni_4N$ . Как видим, при увеличении содержания азота в этих пленках намагниченность при комнатной температуре уменьшается как в пределах каждой из фаз, так и при переходе от твердого раствора к нитридной фазе  $Ni_4N$ . Это объясняется увеличением параметров кристаллических решеток упомянутых фаз (и соответствующим ослаблением обменных взаимодействий) с повышением содержания азота в них. Об этом же свидетельствует и снижение температуры Кюри  $T_C$  с увеличением содержания азота. Однако заметим, что значения  $T_C$  определены нами экстраполяцией зависимостей  $4\pi M_s(T)$  на нулевое значение намагниченности. В то же время, как видно из представленных кривых, если продолжать нагрев выше  $T_C$ , то

намагниченность остается ненулевой и обращается в нуль только при температуре  $\sim 630$  К, которая собственно совпадает с  $T_C$  чистого никеля (631 К). Мало того для одной из пленок из ряда твердых растворов, содержащей 12 ат. % азота, при температуре выше 600 К намагниченность не только не уменьшается, а, наоборот, испытывает резкий рост, затем обнуляется. При повторном нагреве данного образца зависимость  $4\pi M_s(T)$  идет по кривой более высокими значениями намагниченности, чем для исходного состояния. Отсюда можно сделать вывод о том, что нагрев ферромагнитных наноструктурных пленок с фазами Ni и Ni<sub>4</sub>N выше 470 К приводит, очевидно, к трансформации их структуры с выделением азота, причем в случае нитридной фазы Ni<sub>4</sub>N – к необратимому переходу в фазу Ni.

Наноструктурные пленки нитридов Ni<sub>3</sub>N и Ni<sub>2</sub>N ферромагнетизма не проявили, поэтому нами проведен эксперимент по термогравиметрическому анализу процесса их нагрева на воздухе в диапазоне температур 300–800 К. На рис. 2 представлена термогравиметрическая кривая  $m(T)$  пленки с фазой Ni<sub>2</sub>N. Стрелками показано направление изменения температуры.

Как видно, в процессе нагрева при температуре  $\sim 580$  К (точка  $T_1$ ) наблюдается небольшой минимум, свидетельствующий об уменьшении массы. При дальнейшем нагреве масса не только восстанавливается, но и постепенно увеличивается вплоть до температуры примерно 720 К (точка  $T_2$ ), после чего масса не изменяется.

Установлено, что, при нагреве до температуры ниже точки  $T_1$ , эти парамагнитные пленки никаких изменений не испытывают. Однако в точке  $T_1$  образцы необратимым образом становятся ферромагнитными и остаются таковыми при последующих нагревах вплоть до точки  $T_2$ . Имеется в виду, что после каждого нагрева пленка охлаждается и проверяется. Если нагрев продолжить до температуры выше точки  $T_2$ , то образец

также необратимо снова становится немагнитным. Об этих трансформациях ярко свидетельствует отклик индуктивно-частотной установки (вставка к рис. 2).

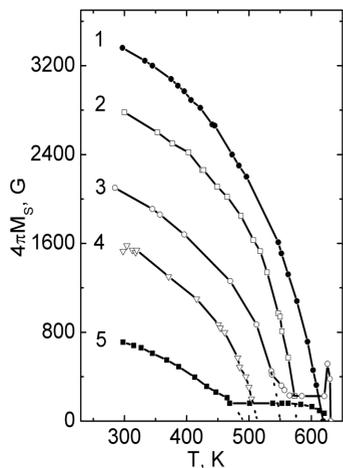


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности насыщения  $4\pi M_s$  пленок нитридов никеля с концентрацией азота, ат. %: 1-2; 2-6; 3-12; 4-18; 5-22

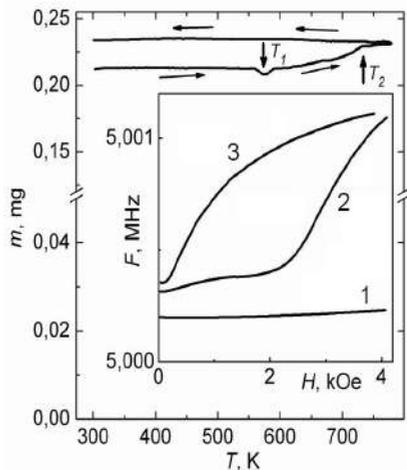


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая пленки нитрида  $Ni_2N$ . На вставке – отклик частоты колебательного контура индуктивно-частотной установки пленки  $Ni_2N$ : 1 – до термообработки и после нагрева ниже точки  $T_1$  и выше точки  $T_2$ ; 2 и 3 – после нагрева до точки  $T_1$  при намагничивании перпендикулярно и параллельно плоскости пленки соответственно

После нагрева до температуры  $T_1$  отклик имеет вид, характерный для ферромагнитного пленочного образца, тогда как для немагнитных состояний отклик отсутствует. Таким образом, можно заключить, что в точке  $T_1$  пленочные нитриды  $Ni_3N$  и  $Ni_2N$  испытывают необратимый фазовый переход типа «парамагнетик-ферромагнетик». Теперь очевидно, что ферромагнетизм фазы  $Ni_3N$ , обнаруженный некоторыми исследователями, относится к фазе  $Ni$ , в которую перешел их

нитрид при нагреве до температуры выявленного нами фазового перехода в точке  $T_1 = 580\text{--}600\text{ К}$ .

Обнаружено, что в той области температур (между  $T_1$  и  $T_2$ ), где масса пленки постепенно увеличивается, магнитный момент пленки в процессе последовательного нагрева и охлаждения постепенно уменьшается. Нами сделано предположение, что в этой области температур при нагреве на воздухе происходит постепенное выделение азота и его замещение кислородом воздуха, которое в точке  $T_2$  заканчивается полным формированием пленки монооксида никеля NiO. Это предположение подтверждается спектрами поглощения пленок нитридов  $\text{Ni}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_2\text{N}$ . Как видно из рис. 3, в исходной пленке спектр поглощения имеет вид, характерный для образца, проявляющего металлическую проводимость.

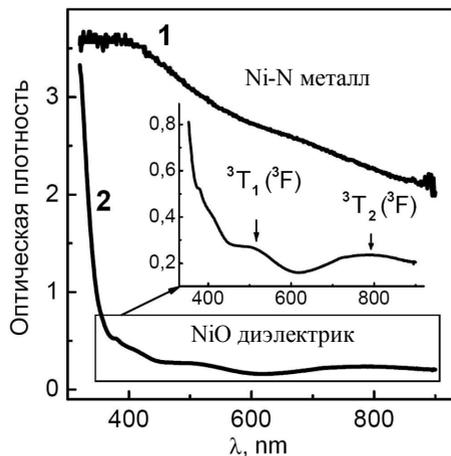


Рис. 3. Спектры поглощения пленки  $\text{Ni}_2\text{N}$ : 1 – исходный образец; 2 – после термообработки на воздухе при температуре 730 К. На вставке – пики поглощения оксида NiO

В то же время после термообработки на воздухе выше точки  $T_2$  (рис. 2) спектр имеет вид, характерный для

диэлектрика – слабое поглощение в видимой области и резкое увеличение поглощения в УФ-области. При этом два пика поглощения в видимой области, соответствующие переходам между электронными уровнями 3d оболочки двухвалентного Ni, прямо указывают на образование монооксида никеля.

*Работа выполнена в рамках проекта НАН Украины № 91/12-Н.*

### **Литература**

8. Линник А.И., Прудников А.М., Шалаев Р.В., Линник Т.А. и др. Магнитные свойства и термическая модификация наноструктурных пленок нитридов никеля // Письма в ЖТФ 2013, Т. 39, № 3. С. 1–10.

## **TEMPERATURE TRANSFORMATION OF NANOSTRUCTURED NICKEL NITRIDES: MAGNETIC AND OPTICAL PROPERTIES**

**Prudnikov A.M., Linnik A.I., Shalaev R.V., Varyukhin V.N.,  
Linnik T.A. A.A. Galkin**

Donetsk Institute for Physics and Technology of NASU, Donetsk,  
Ukraine

Nanostructured nickel nitride films from the phase Ni to phase Ni<sub>2</sub>N have been synthesized. The saturation magnetization  $4\pi M_s$  and the Curie temperature  $T_C$  have been determined in a solid solution of nitrogen in nickel and in nitride Ni<sub>4</sub>N. We found that  $4\pi M_s$  and  $T_C$  decreased with increasing the concentrations of nitrogen. When heated in air, nanostructured films of nickel nitrides had the transformation with loss of nitrogen up to the phase transition with the restructuring, and nitrides Ni<sub>3</sub>N Ni<sub>2</sub>N had irreversible phase transition of the paramagnet-ferromagnet with further irreversible transformation into the oxide NiO.

## СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, КОНСОЛИДИРОВАННОЙ ИЗ НАНОПОРОШКА

**В.В. Приседский<sup>1</sup>, В.М. Погибко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Донецкий национальный технический университет,  
г. Донецк, Украина; prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

<sup>2</sup>Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ,  
г. Донецк, Украина

Компактные керамические образцы цирконата-титаната свинца (ЦТС) получены спеканием нанокристаллического ( $d_{cp} = 25$  нм) порошка  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , синтезированного термическим разложением оксалатного прекурсора. Найлены условия формования нанопорошков, изучена кинетика спекания и роста кристаллитов. Консолидированная из нанопорошков керамика ЦТС спекается при более низких (на 300–350 °С) температурах и имеет более высокие (на 25–45%) диэлектрические и пьезоэлектрические свойства по сравнению с образцами, полученными по традиционной технологии. При спекании формируется двухуровневая зеренная структура: наноразмерные кристаллиты, разделенные малоугловыми границами, а также разделенные большеугловыми границами микроструктурные зерна.

Благодаря своим превосходным электрофизическим свойствам твердые растворы ЦТС на протяжении десятков лет составляют основу наиболее широко применяемых сегнето- и пьезокерамических материалов. В нанодиапазоне сегнетоэлектрическая температура Кюри  $T_C$  цирконата-титаната свинца и других перовскитовых оксидов снижается с уменьшением размера кристаллитов, свидетельствуя о подавлении сегнетоэлектрического состояния [1]. Видимо,

поэтому невелико число работ, посвященных изучению свойств компактной наноструктурной керамики ЦТС.

В настоящей работе компактные керамические образцы ЦТС получены консолидацией нанокристаллического ( $d_{cp} = 23$  нм) порошка  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , синтезированного термическим разложением оксалатного прекурсора. Детальное изучение механизма термолиза [2] позволило найти условия синтеза нанокристаллических порошков ЦТС по более низкотемпературным ветвям процесса.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1) частицы достаточно однородны по размеру, средний размер (по методу хорд) составляет  $d_{cp} = 23$  нм, а форма в большинстве случаев близка к полиэдрической. По данным рентгенофазового анализа (РФА) синтезированный нанокристаллический порошок – однофазный перовскит. Средний размер кристаллитов (ОКР) по измерениям уширения рентгеновских рефлексов  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 200 \rangle$  равен 25 нм, что практически совпадает с результатами ТЭМ.

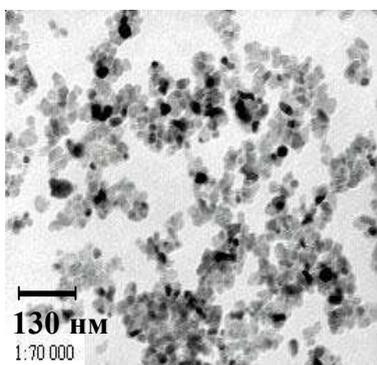


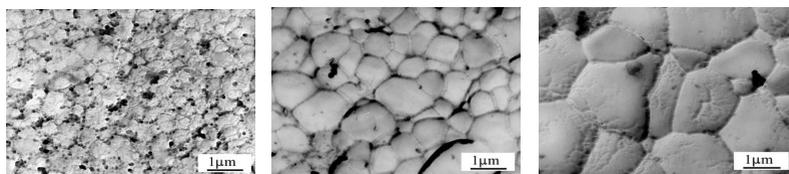
Рис.1. ТЭМ снимок порошка ЦТС, синтезированного из оксалатного прекурсора

Из синтезированного порошка формовали и спекали керамические изделия в виде дисков  $\varnothing 10 \times (1-1,5)$  мм. Высокая дисперсность, однородность по размеру и значительная межчастичная адгезия создают значительные препятствия при формовании нанокристаллических образцов. Для получения удовлетворительных результатов на стадии формования потребовался подбор жидких связок на основе ПАВ,

обеспечивающих скольжение и вращение нанокристаллитов, а

также повышение давления прессования до 600 МПа. Лучшие результаты получены с использованием комплексной связки на основе растворов дибутилсебагината (ДБС) и поливинилбутирала (ПВБ) в ацетоне.

Компактирование нанокристаллических порошков открывает путь к снижению их высокой поверхностной энергии путем переориентации частиц и появлению значительно более крупных зеренных образований, внутри которых исходные кристаллиты ориентационно коррелированы. Электронно-микроскопические (СЭМ) исследования показывают (рис. 2), что при спекании эти процессы приводят к формированию укрупненной, микрокристаллической зернистой структуры. Подчеркнем, что такие зерна появляются не в результате нормального роста исходных нанокристаллических частиц, а в результате их переориентации и объединения.



(а)  $d_3 = 480$ ,  $d_k = 41$  нм (б)  $d_3 = 650$ ,  $d_k = 43,5$  нм (в)  $d_3 = 850$ ,  $d_k = 45$  нм

Рис.2. Формирование и рост микрокристаллических зерен при спекании нанокристаллического ЦТС при 850 °С. Время выдержки: а – 30 мин; б – 60 мин; в – 180 мин

В результате микроструктура спеченных образцов включает в себя как наноразмерные ( $d_k$ ) кристаллиты, разделенные малоугловыми границами и генетически связанные с частицами исходных нанокристаллических порошков, так и разделенные большеугловыми границами зерна суб- или даже микрометрового размера ( $d_3$ ). Наноразмерные кристаллиты экспериментально определяются как области когерентного рассеяния (ОКР). Отдельные наноразмерные кристаллиты внутри сформировавшихся зерен не теряют полностью своей индивидуальности и также

подвержены росту при повышении температуры, однако кинетика роста кристаллитов и зерен различна.

На начальной стадии спекания при 850 °С средний размер кристаллитов ( $d_k$ ) быстро, за 30 мин, изменяется от начального размера 25 до 45 нм, а затем резко замедляется при дальнейшей выдержке. В то же время, рост микрометровых зерен ( $d_3$ ) со временем не тормозится так резко и описывается степенным законом с показателем 1/3, что соответствует (при малых  $d_{3(0)}$ ) модели роста за счет объемной диффузии

$$d_3^3 - d_{3(0)}^3 = A(T)\tau.$$

Кинетика уплотнения при спекании нанокристаллического ЦТС следует уравнению

$$\Theta_0 - \Theta = B(T) \ln \tau = \frac{N\sigma D a^3}{AkT} \ln \tau,$$

предложенному Коблом для модели уплотнения за счет объемной диффузии в переходной и конечный периоды спекания при одновременном росте зерен по кубическому закону. Здесь  $N$  – численный коэффициент,  $N = 10$  для промежуточной (связанные поры) и  $N = 3\pi$  для конечной (изолированные поры) стадии спекания;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $D$  – коэффициент диффузии;  $a$  – период решетки. Рассчитанная кажущаяся энергия активации уплотнения составляет  $E_A = (75 \pm 4)$  кДж/моль по сравнению со 140 кДж/моль при спекании керамической шихты традиционным методом.

Из сказанного следует, что реальное преимущество получения керамики ЦТС из нанокристаллических порошков состоит в контролируемом обеспечении нанометрового размера кристаллитов (ОКР) и тем самым наноструктурного характера консолидированного материала.

Как видно из таблицы, электрофизические свойства керамики  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ , консолидированной из нанокристаллических порошков, существенно выше, чем у керамики, полученной традиционным методом: по

пьезомодулям  $d_{31}$  и  $d_{33}$  на 25–30%, по относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  – на 45%. Улучшаются также коэффициент электромеханической связи  $K_p$ , механическая добротность  $Q_m$ , диэлектрические потери  $\text{tg } \delta$ .

### **Электрофизические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной из нанокристаллического порошка (1) и традиционным методом (2)**

Образец	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$\text{tg } \delta$	$K_p$	$Q_m$	$d_{31}$ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$T_c, ^\circ\text{C}$
1	$1100 \pm 60$	0,003	0,54	650	$120 \pm 5$	$270 \pm 10$	385
2	$760 \pm 70$	0,004	0,52	500	$90 \pm 7$	$220 \pm 15$	385

Высокие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной из нанокристаллических порошков, свидетельствуют о том, что наноразмерные кристаллиты в пределах одного микрокристаллического зерна являются связанными – их малоугловые границы не препятствуют объединению атомных колебаний в единый ансамбль осцилляторов в пределах одного сегнетоэлектрического домена.

Этим консолидированная керамика отличается от смеси свободных нанокристаллитов, в которой снижение размеров частиц приводит к снижению температуры Кюри и подавлению сегнетоэлектрических свойств. В то же время локальные механические напряжения на развитых поверхностях раздела нанокристаллитов, в частности на дислокациях и дисклинациях, в ЦТС могут приводить к образованию псевдоморфотропных областей, облегчению движения доменных стенок, переориентации поляризации и повышению связанных с этим электрофизических свойств. В керамике ЦТС, консолидированной из нанокристаллического порошка, такие

поверхности раздела более развиты, чем в образцах, полученных по традиционной технологии. Количественные различия в соотношении размеров кристаллитов (ОКР) и зерен, разделенных большеугловыми границами, приводят к более высоким диэлектрическим и пьезоэлектрическим свойствам пьезокерамики ЦТС, спеченной из нанокристаллических порошков, по сравнению с полученной традиционным методом.

### **Литература**

1. Глинчук М.Д. Наноферроики / М.Д. Глинчук, А.В. Рагуля. Киев: Наука, 2009. – 275 с.

2. Погибко В.М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак // Вопросы химии и хим. технологии. 2010. № 1. С. 110–115.

## **PROPERTIES OF ZIRCONATE-TITANATE PIEZOCERAMIC CONSOLIDATED FROM NANOPOWDERS**

**<sup>1</sup>Prisedsky V.V., <sup>2</sup>Pogibko V.M.**

<sup>1</sup>Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine

<sup>2</sup>Science and Technology Center «Reaktivelectron»

NAS Ukraine, Donetsk, Ukraine

Compact ceramic samples of lead zirconate-titanate (PZT) have been fabricated by sintering nanocrystalline ( $d_{av} = 25$  nm)  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  powder synthesized by thermal decomposition of oxalate precursor. PZT ceramic specimens consolidated from nanopowders are sintered at lower (by 300–350 °C) temperatures and have higher (by 25–45%) dielectric and piezoelectric properties as compared to samples fabricated by conventional technology. Two-level grain structure is formed during sintering: nanoscale crystallites descending from initial nanocrystalline particles and larger microscale grains separated with large-angle boundaries.

## УСТАНОВКА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ НАНОГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

**И.Е. Марончук<sup>1</sup>, Т.Ф. Кулюткина<sup>1</sup>, М.В. Найденкова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кременчугский университет экономики, информационных технологий и управления,

г. Кременчуг, Украина; [nanotecsv@gmail.com](mailto:nanotecsv@gmail.com)

<sup>2</sup>Albuquerque, USA

Разработана установка для выращивания многослойных наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками методом импульсного охлаждения и нагревания подложки в процессе жидкофазной эпитаксии. Конструктивные возможности установки позволяют получать структуры, содержащие сверхрешетки с массивами квантовых точек, без «смачивающих» слоев между ними, с квантовыми ямами, квантовыми нитями на основе различных материалов.

Полупроводниковые наногетероэпитаксиальные структуры с квантовыми точками (НГЭС КТ) вызывают большой интерес в связи с перспективой создания на их основе новых поколений солнечных элементов с эффективностью свыше 50 %, лазеров, светодиодов, полупроводниковых приборов нанoeлектроники.

НГЭС КТ представляют собой композит, изготовленный на пластине (подложке) из монокристаллического материала, включающий монокристаллические нанообразования из различных материалов, имеющих в одном, двух или трёх измерениях нанометровые размеры, величина которых должна быть соизмерима с длиной волны де Бройля для электрона  $\lambda_e$ .

Получение многослойной НГЭС КТ осуществляется путем многократного повторения роста сверхрешеток, каждая из

которых содержит наноразмерный слой матричного материала (как правило, материала, из которого изготовлена подложка) и массив КТ, расположенный на его поверхности.

Формирование массива КТ по механизму Странского – Крастанова в начальной стадии включает образование, так называемого «смачивающего» слоя, в котором, в связи с различием постоянных решеток материала КТ и матричного материала образуются периодически изменяющиеся напряжения с минимумом в местах нониуса совершенства. Дальнейшее формирование квантовых точек происходит в процессе остальдовского созревания, в котором КТ увеличивают свои размеры. Размер и плотность КТ обусловлены различием постоянных решеток материала КТ и матричного материала, на поверхности которого они формируются [1].

Современное производство НГЭС осуществляется молекулярно-пучковой эпитаксией (МВЕ) и эпитаксией из газовой фазы, содержащей металлоорганические соединения элементов III группы и гидридов элементов V группы таблицы Менделеева (MOCVD-технология) [2], а также жидкофазной эпитаксией (ЖФЭ) путем протаскивания подложки над раствором-расплавом при достижении заданной температуры [3].

Перечисленные методы позволяют получать НГЭС с квантовыми ямами (КЯ) и квантовыми нитями (КН) с заданными характеристиками, однако НГЭС КТ, содержащие p-n переход, получаемые этими методами, характеризуются наличием высокого уровня рекомбинационно-генерационных токов, обусловленных наличием «смачивающих» слоев между КТ [4]. В связи с перспективностью применения таких структур для создания приборов нанoeлектроники, проблема получения НГЭС КТ без «смачивающих» слоев является чрезвычайно актуальной.

В настоящей работе рассматривается возможность получения наногетероэпитаксиальных структур с массивами квантовых точек, не содержащих «смачивающих» слоев, так

называемых массивов с «идеальными» квантовыми точками, на установке с вертикальным реактором из раствора в расплаве легкоплавких металлов методом импульсного охлаждения [5] и нагревания подложки (ИОНП) [6].

В отличие от установок для выращивания НГЭС методами МВЕ и МOCVD-технологиями разработанная установка для выращивания многослойных структур в процессе ЖФЭ ИОНП позволяет получать их в условиях, близких к равновесным. Это способствует получению НГЭС с низкой концентрацией дефектов.

Проведенные исследования на установке с горизонтальным реактором показали возможность получения наноструктур, не содержащих упруго-напряженных «смачивающих» слоев. Однако технологические проблемы, возникающие при использовании горизонтального реактора, не позволяющего удалять остатки раствора-расплава с поверхности выращенного нанослоя, не дали возможности получать качественные структуры. Переход на вертикальный реактор открывает возможность полного удаления остатков раствора-расплава после каждого выращенного слоя.

Технологическая установка с вертикальным реактором для выращивания наноструктур из растворов в расплаве легкоплавких металлов обеспечивает достижение следующих показателей:

- оптимальных характеристик технологических процессов формирования квантовых точек высотой 4–5 нм, плотностью  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ ;
- спейсерных слоев n и p - типа проводимости толщиной не более 5 нм;
- буферного слоя толщиной 50 нм;
- подконтактного слоя толщиной не менее 300 нм.
- получения НГЭС КТ, содержащих последовательно выращенные не менее 50 массивов КТ, каждый из которых зарощен спейсерными слоями соответственно n и p - типа

проводимости. Расчетное время формирования одной структуры составляет не более 30 мин.

Установка (рис. 1) содержит вертикальный кварцевый реактор 1, помещенный в печь сопротивления 3, верхнюю 4 и нижнюю 5 вакуумно-плотные крышки, через которые с помощью манипуляторов 28 осуществляется перемещение теплоносителя 21 для формирования НГЭС КТ, а также многократное перемещение тиглей 15 с растворами-расплавами для контакта с подложкой 19, на которой последовательно наносятся не менее 50 нанослов в потоке формингаза при постоянной температуре с последующими заменами подложек после завершения на них выращивания НГЭС КТ.

Такое конструктивное решение (рис. 1) позволяет осуществлять полное удаление остатков раствора-расплава с поверхности выращенного нанослоя за счет вращения подложки, что улучшает качество выращенных структур, а также позволяет за счет контакта подложки с теплоносителем удалять с массивов квантовых точек «смачивающие» слои.

Таким образом, разработанная установка для выращивания наногетероэпитаксиальных структур из жидкой фазы методом импульсного охлаждения и нагревания подложки, обеспечивает выращивание многослойных наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми ямами, квантовыми нитями, квантовыми точками. Использование теплонагревателя позволяет выращивать КТ без упругонапряженных «смачивающих» слоев между КТ. Установка является простой в изготовлении и в обслуживании.

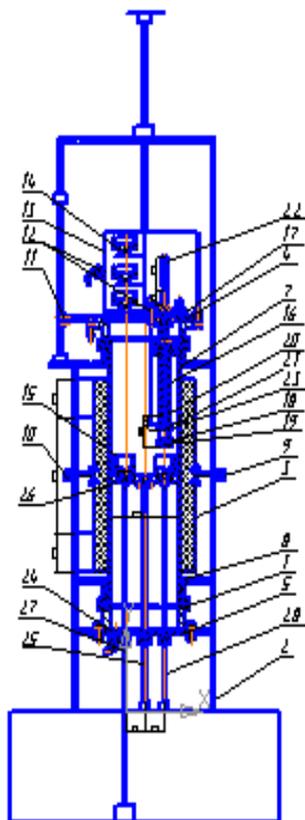


Рис. 1. Схема установки для выращивания НГЭС КТ

### Литература

1. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур / В. Г. Дубровский. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 350 с.
2. Дубровский В.Г., Егоров В.А., Цырлин Г.Э. Теоретические и экспериментальные исследования влияния скорости роста InAs на свойства ансамблей квантовых точек в системе InAs/GaAs // ФТП. 2003. Т. 37, вып. 7. С. 113–119.
3. Моисеев К.Д., Пархоменко Я.А., Анкудинов А.В. и др. Квантовые точки InSb/InAs, полученные методом жидкофазной эпитаксии // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, № 7. С. 50–57.

4. Norman A.G., Hanna M.C., Dippo P., Levi D.H., Reedy R.C., Ward J.S. and Al-Jassim M.M. In-GaAs/GaAs QD Superlattices: MOVPE Growth, Structural and Optical Characterization, and Application in Intermediate-Band Solar Cells // Prepared for the 31 IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida January 3–7, 2005, February 2005. – NREL/CP-520-37405

5. Марончук И.Е., Кулюткина Т.Ф., Найденкова М.В. и др. Формирование квантовых точек в процессе жидкофазной эпитаксии методом импульсного охлаждения насыщенного раствора-расплава // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. М.: Наука. Интерпериодика. 2005. № 12. С. 97–101.

6. Марончук И.Е., Кулюткина Т.Ф., Марончук И.И. и др. Жидкофазная эпитаксия и свойства наногетероструктур на основе соединений III-V // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2012, Т. 10, № 1. С. 77–88

## **INSTALLATION FOR GROWING STRUCTURES NANOHETEROEPITAXIAL FROM THE LIQUID PHASE**

**<sup>1</sup>Maronchuk I.E., <sup>1</sup>Kulyutkina T.F., <sup>2</sup>Naydenkova M.V.**

<sup>1</sup>Kremenchug University of Economics, Information Technology  
and Management, Kremenchug, Ukraine

<sup>2</sup>Albuquerque, USA

An installation for growing nanoheteroepitaxial multilayer structures by pulsed cooling and heating the substrate in liquid phase epitaxy. The design features let you set the structures containing superlattice arrays of quantum dots that do not contain «wetting» layers between the quantum dots, quantum wells, quantum wires, based on different materials.

## ЛОКАЛЬНЫЙ РАСПАД НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ И НАНОСТРУКТУРЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

**В.М. Ищук<sup>1</sup>, З.А. Самойленко<sup>2</sup>, Н.А. Спиридонов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Научно-технический центр «Реактивэлектрон» НАНУ,  
г. Донецк, Украина; [valerii.ishchuk@gmail.com](mailto:valerii.ishchuk@gmail.com)

<sup>2</sup>Донецкий Физико-технический институт НАНУ,  
г. Донецк, Украина

Исследован локальный распад в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца вблизи межфазных сегнето- и антисегнетоэлектрической границ. Размеры образовавшихся сегрегатов 8–15 нм. При осуществлении распада в электрическом поле получают текстурированные структуры с широким набором свойств. Если сегрегаты обладают металлической проводимостью, материал обладает отрицательным коэффициентом преломления в оптическом диапазоне длин электромагнитных волн.

### **Введение**

В веществах, в которых энергетическое различие сегнето- (СЭ) и антисегнетоэлектрического (АСЭ) состояний является слабым, в широком интервале изменения термодинамических параметров сосуществуют домены СЭ и АСЭ фаз, при этом, такое неоднородное состояние оказывается энергетически более выгодным, чем однородное состояние любой из указанных дипольно-упорядоченных фаз [1, 2].

Межфазные доменные границы (МфДГ) разделяют домены, в которых реализуются СЭ и АСЭ состояния и в пределах которых параметры кристаллической решетки различаются. Результаты теоретических и экспериментальных исследований указывают на когерентный характер указанных

МфДГ. Такой когерентный характер МфДГ ведет к росту упругой энергии и ее локализации вблизи границы.

В исследованных в данной работе веществах эквивалентные кристаллические узлы занимают ионы, имеющие различные размеры и/или электрические заряды. Внутри доменов каждой из сосуществующих фаз в отсутствие внешних воздействий для каждого из ионов равнодействующая всех действующих на него сил равна нулю. Иная ситуация вблизи МфДГ. Баланс сил, действующих на каждый ион, нарушается – большие ионы «выталкиваются» в домены с большими межплоскостными расстояниями, меньшие ионы – в домены с меньшими межплоскостными расстояниями. Такой процесс приводит к снижению упругой энергии.

Целью настоящей работы является исследование кинетики локального расслоения (распада) твердого раствора вблизи МфДГ. В качестве объектов исследований выбраны два ряда твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), в которых сосуществуют домены СЭ и АСЭ фаз: в одном случае было осуществлено замещение ионов свинца изовалентным комплексом  $((La_{0,5}Li_{0,5})^{2+}(Pb_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  с  $x = 0,15$  – ЦТСЛЛ), в другом – ионами  $(La^{3+}(Pb_{1-3x/2}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  с  $x = 0,06$  – ЦТСЛ). Далее применяется сокращенное обозначение состава твердых растворов –  $X/100-Y/Y$ , где первый символ,  $X$ , обозначает процентное содержание замещающего свинец элемента, а следующие:  $100-Y/Y$  – процентное содержание циркония и титана соответственно.

### **Экспериментальные результаты**

Порошки состава  $Pb_{1-3x/2}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  были получены совместным осаждением, состава  $Pb_{1-x}(Li_{1/2}La_{1/2})_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  – по стандартной керамической технологии. Спекание керамических образцов проведено при температурах 1320–1340 °С в атмосфере PbO.

При исследовании динамики локального распада твердого раствора нами использовали метод Дебая – Шеррера (в геометрии шлифа) с последующим фотометрированием рентгенограмм. Этот метод позволяет одновременно производить съемку в широком интервале углов, что очень важно при исследовании кинетики процесса вследствие слабой интенсивности линий диффузного рентгеновского рассеяния.

Измерения были выполнены согласно следующей схеме. Образцы отжигали при температуре 650 °С в течение 22 ч. После отжига проводили закалку образцов при комнатной температуре. Затем образцы «состаривали» при комнатной температуре в течение времени  $\tau$  и проводили съемку рентгенограмм.

Далее приводим результаты, полученные для двух твердых растворов – 15/77/23 ЦТСЛЛ и 6/73/27 ЦТСЛ – по одному из каждого исследованного ряда. Точка Кюри  $T_C$  для обоих находится в районе 160 °С.

Дифрактограммы, которые были сняты при 600 °С (сразу после отжига), характеризуются наличием только синглетных брэгговских линий, характерных для кристаллической структуры перовскита. В процессе «старения» вид дифрактограмм усложняется. Помимо основных линий появляются значительно менее интенсивные размытые диффузные линии в интервале углов  $\theta = (25-28)^\circ$  (рис. 1, а кривая 1) и  $\theta = (29-32)^\circ$  (рис. 1, а кривая 2). Интенсивность, положения и форма линий меняются со временем «старения»  $\tau$ . Меняются также форма и положение брэгговских линий, характеризующих кристаллическую структуру исследуемых твердых растворов. Зависимости интенсивности диффузных линий от времени старения представлены на рис. 1.

Температурные зависимости профилей и интенсивностей Брэгговских линий позволяют однозначно связать все наблюдаемые в работе долговременные эффекты с постепенным переходом из неравновесного однофазного состояния,

зафиксированного закалкой, в неоднородное двухфазное состояние, а диффузных линий, как и отсутствие последних при температуре 600 °С и сразу после закалки, – с локальным распадом твердого раствора на межфазных границах. Оценка размеров сегрегатов, исходя из профиля диффузных линий, дает значения порядка 8–15 нм. В процессе распада не только образуются сегрегаты, но и происходят структурные изменения внутри самих доменов.

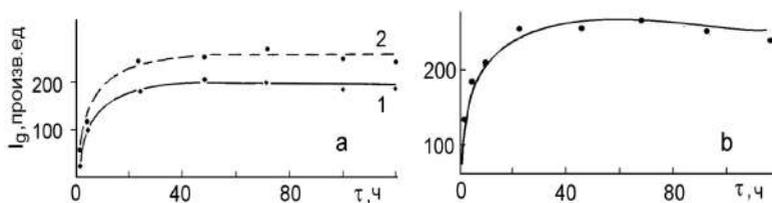


Рис. 1. Зависимость интенсивности диффузных линий от времени «старения» для твердых растворов: 6/73/27 PLZT (а) и 6/77/23 PLLZT (б)

### Создание материалов с заданными свойствами

**Создание текстурированных наноструктур.** Поскольку неоднородная структура и сегрегаты вдоль межфазных границ рождаются в процессе фазового перехода, а самим переходом можно легко управлять (электрическим полем, давлением и т. д.) и он является долговременным, то легко можно управлять и микроструктурой твердых растворов. В частности, можно создавать текстурированную структуру двухфазных СЭ+АСЭ доменов в параэлектрической матрице кристалла при  $T > T_C$ .

Если охлаждение от температур  $T > T_C$  осуществлять в электрическом поле, то распределение осей спонтанной поляризации (а значит, и распределение направлений межфазных СЭ-АСЭ границ) зарождающихся двухфазных доменов, будет задаваться направлением поля. В этом случае после охлаждения в образцах создается текстура, которая при комнатной (и близкой к ней) температуре стабилизируется

сегрегатами на межфазных границах. Образцы являются макроскопически поляризованными, и в них легко возбудить пьезоэлектрический резонанс. Если провести дополнительную поляризацию образцов полем, направление которого совпадает с направлением поля в процессе термоэлектрической обработки, то материалы обладают набором свойств, которые недоступны при других видах обработки материалов.

**Оптические материалы с отрицательным коэффициентом преломления.** Коэффициент преломления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона в композитах диэлектрик-металл отрицателен при длинах волн, соответствующих периоду распределения металлических включений в диэлектрической матрице. Для оптического диапазона такие структуры создать пока не удавалось вследствие ряда принципиальных ограничений (этот вопрос в данной работе не обсуждается).

Если в процессе фазовых превращений локальный распад осуществить таким образом, чтобы сегрегаты обладали металлической проводимостью (основная матрица является диэлектриком с проводимостью порядка  $10^{-14}$ – $10^{-16}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ), можно получать оптические материалы с отрицательным коэффициентом преломления в диапазоне длин волн, соответствующих размерам доменов сосуществующих фаз. В качестве примера на рис. 2 показаны зависимости прозрачности одного из таких материалов от длины световой волны.

Как видно, на этих зависимостях имеются провалы, соответствующие реализации режима отрицательного преломления света. Глубиной модуляции можно управлять за счет изменения проводимости сегрегатов. Можно подбирать оптический диапазон, в котором реализуется режим отрицательного преломления света, за счет изменения положения твердого раствора на диаграмме «состав-температура» или за счет изменения положения на диаграмме «электрическое поле – температура» путем изменения разности

потенциалов на электродах элемента. Однако наиболее интересные результаты получены на тонкопленочных структурах.

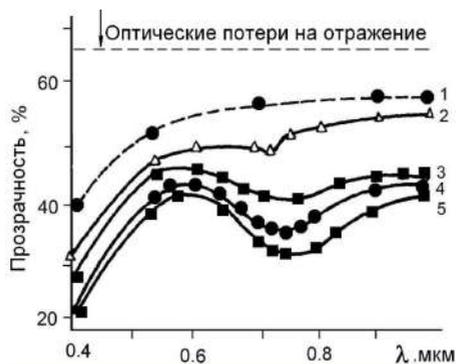


Рис. 2. Зависимость светопропускания от длины волны электромагнитного излучения. Возрастание номера кривых соответствует увеличению проводимости сегрегатов

### Литература

1. Ishchuk V.M. Was it necessary to introduced the notion “Relaxor ferroelectrics”? 1. Model conceptions // *Ferroelectrics*. 2001. Vol. 255. P. 73–109.
2. Ishchuk V.M. The problem of phase transitions in PZT based solid solutions. // *Ferroelectrics*. 2003. Vol. 289. P. 1–32.

# **LOCAL DECOMPOSITION OF LEAD ZIRCONATE TITANATE-BASED SOLID SOLUTION IN THE VICINITY OF INTERPHASE BOUNDARIES AND NANOSTRUCTURE CREATION**

**<sup>1</sup>Ishchuk V.M., <sup>2</sup>Samoilenko Z.A., <sup>1</sup>Spiridonov N.A.**

<sup>1</sup> Science and Engineering Center «Reactivelektron»,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine;

<sup>2</sup> Donetsk Physics & Engineering Institute, National Academy of  
Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine

The process of lead zirconate titanate-based solid solutions decomposition in the vicinity of FE-AFE interphase boundaries has been studied. The segregates dimension averages 8–15 nm. It was shown the long-time duration of the said process. The materials with wide number of properties were obtained when solid solution decomposition is carried out in electric field. Materials with negative refraction can be created if segregates have electric metal conductivity.

## ПЛАНАРНЫЕ ТЕМПЛАТЫ НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ СЛОЯХ

**М.А. Заболотный<sup>1</sup>, Д.О. Гринько<sup>2</sup>, З.В. Войтенко<sup>1</sup>,  
Н.П. Кулиш<sup>1</sup>, О.П. Дмитренко<sup>1</sup>, Е.Л. Ефимов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Киевский национальный Университет имени Тараса Шевченко,  
Киев, Украина; [zabolotny@univ.kiev.ua](mailto:zabolotny@univ.kiev.ua)

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников НАНУ, Киев, Украина

Разработана методика формирования темплат на основе фоточувствительных нанокompозитных термопластических градиентных материалов с помощью электрофотографического процесса. Пространственная модуляция поверхностного заряда и рельефа поверхности производится методами оптической голографии с помощью экспонирования световым полем. С помощью оптической и люминесцентной микроскопии показано, что формирование нанокластеров золота при их напылении в вакууме на поверхности темплата происходит только на некоторых пространственно упорядоченных участках поверхности.

Процессы самоорганизации органических молекулярных соединений имеют решающее значение при синтезе эффективных фотопроводящих и электрофотографических нанокompозитных материалов. Механизмы и движущие силы процессов молекулярной самоорганизации существенно зависят от характеристик среды, в которой они происходят [1–6].

Работа посвящена исследованию свойств планарных темплат, полученных с помощью пленок, изготовленных на основе N-vinylcarbazole (PVK), допированных органическими и неорганическими соединениями с помощью газофазного метода.

При изготовлении темплат использовались образцы в виде пленок чистых PVK, CdSe, гетероструктуры CdSe/PVK, а также нанокompозита CdSe/PVK. Пленки PVK толщиной ~300 нм получали с помощью осаждения из газовой фазы при использовании частичного термического разложения порошка PVK (молекулярная масса  $10^4$ ), переноса продуктов разложения в молекулярном пучке на расстояние ~150 мм с последующей их конденсацией на подложке. Процесс осаждения сопровождался облучением парообразных продуктов электронным лучом [7, 8].

Фотопроводящий полимерный слой на основе молекулярного термопластического нанокompозита приготавливался по специально разработанной методике, которая была реализована с помощью представленной на рис. 1 установки.

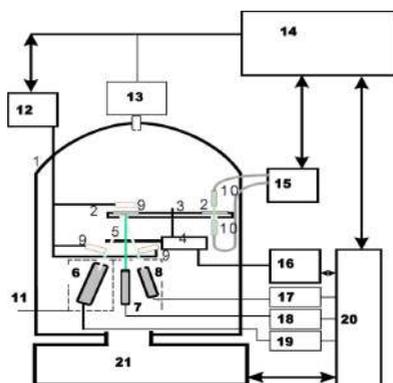


Рис. 1. Блок-схема установки для изготовления тонких пленок нанокompозитов и тонкопленочных гетероструктур при их осаждении у вакууме

Процесс осаждения на жесткие подложки распыленного материала осуществлялся в вакуумной камере 1 вакуумной установки ВУП5–21 объемом 50 дм<sup>3</sup>. Подложки 2 перемещаются с помощью системы транспортировки образцов 3, 4, 16 и экранируются подвижной заслонкой 5. Система транспортирования образцов используется также для перемещения образцов к апертуре световодов 10 спектрометра

для измерения оптических спектров образцов. Охлаждающие экраны размещенные возле испарителей 6, 7, 8, обеспечиваются системой охлаждения 11. Каждый испаритель укомплектован прецизионным источником питания 17, 18, 19. Давление в вакуумной камере контролируется с помощью датчика давления и контроллера 13. Информация в контролирующий компьютер 14 поступает или непосредственно или через ADC/DAC-преобразователи, что позволяет совершать ему стандартные манипуляции в вакуумной камере.

Для обеспечения выращивания пленок нанокompозитов с заданным распределением компонентов по толщине пленки образца была использована система, схема которой представлена на рис. 2.

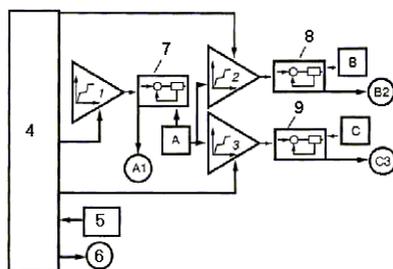


Рис. 2. Функциональная схема регулирования состава многокомпонентных нанокompозитов из газовой фазы

Пленка нанокompозита CdSe/PVK состоит из нескольких слоев. На подложку наносится слой PVK толщиной приблизительно 30 нм, на него осаждается градиентная структура CdSe/PVK толщиной 100–200 нм и, наконец, последний слой – чистый CdSe толщиной 20 нм.

На рис. 3 представлена временная зависимость процесса образования нанокompозита CdSe/PVK. Сначала наносится PVK, потом производилось одновременное напыление CdSe и PVK. При  $t = 770$  с скорость испарения CdSe была увеличена с целью образования градиентной структуры CdSe/PVK. Потом

испарение PVK прекращалось и структура была запылена сверху тонким слоем CdSe.

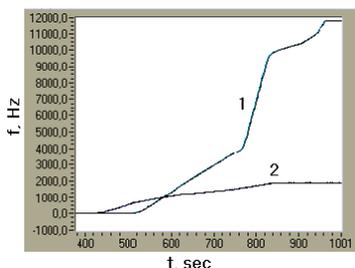


Рис. 3. Кинетика процесса выращивания нанокompозита CdSe/PVK: 1 – кинетика CdSe; 2 – PVC

На рис. 4 приведена параметрическая зависимость массы двух компонент (CdSe и PVK) в процесс выращивания нанокompозита CdSe/PVK.

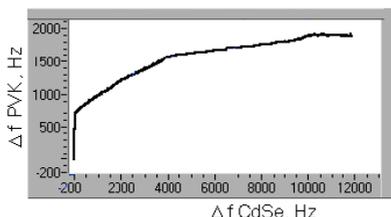


Рис 4. Параметрическая зависимость массы двух компонент в процессе выращивания нанокompозита CdSe/PVK

Полученные фотопроводящие пленки были использованы для создания темплат с экспонированием и визуализацией голограммы с последующим напылением золота.

Образцы полученных темплат с периодом, близким к 1,8 мкм, исследовали с помощью люминесцентной микроскопии. Топология островкового осаждения золота приведена на рис. 5, а, что соответствует топологии экспонирующего светового поля. Метод люминесцентной микроскопии при учете характерной люминесценции PVK в

красной области спектра и в отсутствие люминесценции золота при возбуждении в области 370–400 нм дает ответ на этот вопрос. Сопоставление изображений одной и той же области, полученных с помощью обычного оптического и люминесцентного микроскопов, представлено на рис. 5, а и 5, б соответственно. Изображения содержат пересечение двух царапин. Светлая царапина в правом углу изображения была сделана после напыления золота и является свободной поверхностью PVK. Темная царапина в левом углу существовала до напыления золота. На рис. 5, б области люминесцирующего полимера изображены белым цветом, а островковые кластеры золота изображены темными областями. Из представленных фотографий видно, что кластеры золота формируются на гребнях деформации визуализированной голограммы [9–12].

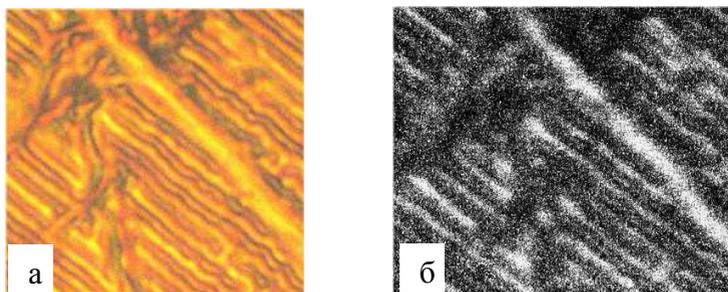


Рис. 5. Изображения фотопроводящей пленки, полученные с помощью обычного оптического (а) и люминесцентного (б) микроскопов

При выполнении проведенных работ получены следующие результаты: разработана методика создания градиентных фотопроводящих пленок PVK, CdSe, гетероструктур CdSe/PVK и нанокompозита CdSe/PVK с помощью газофазного метода; разработана и апробирована методика создания рельефных электретных темплат повышенной разрешающей способности; исследована морфология поверхности темплат с упорядоченными золотыми нанокластерами методами оптической микроскопии и

атомной силовой микроскопии; установлено, что расположение и симметрия золотых кластеров определяются топологией светового поля (голограммы), которое использовалось при формировании темплата; предложен механизм самоорганизации золота во время его термического напыления на поверхность темплата.

### **Литература**

1. Goddard W.A., Brenner D.W., Lyshevski S.E., Iafrate G.J. Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology // BocaRaton-London-New York-Washington, D.C. 2003. – 1080 с.
2. Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Заболотный М.А., Гринько Д.А., Барабаш Ю.М., Куницкая Л.Ю. Формирование наноструктур темплатным методом // ТЦ НАНУ. 2010. – 232 с.
3. Biomedical nanostructures / Ed. K.E. Gonsalves, C.R. Halberstadt, C.T. Laurencin, L.S. Nair // Wiley – interscience, A John Wiley and sons inc. publication, 2008. P. 541.
4. Nalwa H.S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. X: P. 1–18, – 2004.
5. Woolley A.T. DNA Shadow Nanolithography, Small 2007, 3, No. 9, P. 1534–1538, doi: 10.1002/sml.200700240.
6. Сейсян Р.П. Нанолитография в микроэлектронике // Журнал технической физики. 2011. Т. 81, № 8. С. 1-14.
7. А. с. № 1089549 СССР от 03.01.1984 г. Барабаш Ю.М., Гринько Д.А., Заболотный М.А. и др. Голографический способ исследования и контроля фотоэлектрических свойств фототермопластических материалов на основе полимерных полупроводников.
8. Патент № 98790 от 25.06.2012, Украина / Газофазный способ изготовления композитов. Гринько Д.А., Заболотный М.А., Барабаш Ю.М., Харакиянен В.Н., Дмитренко О.П., Кулиш Н.П.
9. Goncharenko A.V., Grynko D.A., Grytsenko K.P., Lozovsky V.Z. Preparation and optical properties of Au/Teflon, Nanocomposites // J. of Nanosci. and Nanotechnol. 2005. Vol. 5. P. 1–6.

10. Zabolotny M.A., Kulish N.P., Prylutsky Yu.I., Yu.M. Barabash, Grynko D.A., Dmytrenko O.P., Kobus E.S. Photostimulated Processes in PVC – C<sub>60</sub> Nanocomposites // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2009. Vol. 497. С. 84–92.

11. Заболотный М.А., Кобус Е.С., Дмитренко О.П., Кулиш Н.П., Белый Н.М., Стасюк Е.В., Барабаш Ю.М., Довбешко Г.И., Фесенко Е.М., Пирягинский Ю.П., Гринько Д.А. Нелинейные оптические свойства нанокompозитов ПБК-С<sub>60</sub> // Физ. тверд. тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 826–830.

12. Grynko D.O., Kislyuk V.V., Smertenko P.S., Dimitriev O.P. Bulk heterojunction photovoltaic cells based on vacuum evaporated cadmium sulfide–phthalocyanine hybrid structures // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 1–8.

## **PLANAR TEMPLATES ON THE PHOTOSENSITIVE NANOCOMPOSITE THERMOPLASTIC LAYERS**

**<sup>1</sup>Zabolotny M.A., <sup>2</sup>Grynko D.O., <sup>1</sup>Voitenko Z.V. <sup>1</sup>Kulish N.P.,  
<sup>1</sup>Dmitrenko O.P., <sup>1</sup>Yefimov Y.L.**

<sup>1</sup> Kiev National Taras Shevchenko University, Kiev, Ukraine;  
<sup>2</sup> Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences  
of Ukraine, Kiev, Ukraine

Developed method of forming template based on photosensitive nanocomposite thermoplastic gradient materials with electrophotographic process. Spatial modulation of the surface charge and surface topography produced by optical holography by exposing the light field. By optical and fluorescence microscopy show that the formation of gold nanoclusters in their spraying in vacuum on the surface of the template occurs only on some parts of the surface of spatially ordered.

## МОРФОЛОГИИ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ LPSP

**О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко,  
Ю.А. Ходыко**

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН

Беларуси. г. Минск, Беларусь

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

Представлены три типа морфологии ансамблей наночастиц, экспериментально полученных с помощью низкотемпературного пиролиза микронных капель водных растворов при пониженном давлении. Теоретический анализ привел к заключению, что морфологию наночастиц определяют коалесценция и броуновская диффузия.

### **Введение**

В начале века в Японии был разработан новый метод получения субмикронных частиц и наночастиц [1]. Суть метода заключается в том, что при быстром испарении микронных капель раствора в условиях пониженного давления (20–100 торр) происходит образование наночастиц внутри капель. Процесс образования и роста наночастиц сопровождается пиролизом растворённого вещества. Этот процесс в дальнейшем был назван Low Pressure Spray Pyrolysis (LPSP) [2].

К настоящему времени получением наночастиц с помощью LPSP занимаются исследователи во всём мире [3–13]. Наночастицы оксидов металлов, производимые данным методом, уже находят широкое применение в лакокрасочной промышленности, медицине, химии и металлообработке.

Метод LPSP позволяет получать частицы различных размеров и форм. Известно, что состав водного раствора, включая различные добавки, существенно влияет на

морфологию ансамблей наночастиц [3, 4]. Данная работа посвящена объяснению физических причин формирования различных морфологий на основании экспериментов, проведенных в ИТМО НАН Беларуси.

### Классификация морфологий наночастиц

Согласно работам [14, 15], конечную структуру ансамбля наночастиц определяют три процесса: скорость испарения, коалесценция и броуновская диффузия. Броуновская диффузия действует с момента окончания процесса нуклеации и ее влияние уменьшается по мере роста радиуса наночастицы. На рис. 1 схематически показана разработанная классификация возможных морфологий ансамблей наночастиц.

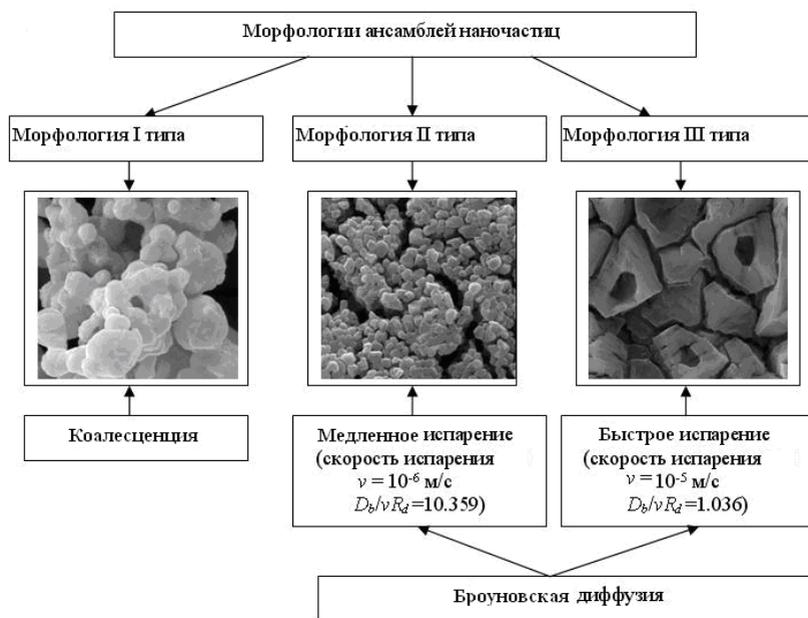


Рис. 1. Классификация морфологий ансамблей наночастиц

Для описания влияния броуновской диффузии на распределение наночастиц внутри испаряющейся капли введен

безразмерный параметр  $D_b / \nu R_d$ , где  $D_b$  – коэффициент броуновской диффузии наночастицы в растворе,  $\nu$  – скорость изменения радиуса капли,  $R_d$  – радиус капли. В случае быстрого испарения капли безразмерный параметр  $D_b / \nu R_d \leq 1$ . При медленном испарении капли, когда этот параметр существенно больше единицы,  $D_b / \nu R_d > 1$ , броуновская диффузия успевает «растачить» наночастицы примерно равномерно по объему капли. Следовательно, при медленном испарении капли функция распределения наночастиц по объему капли является равновесной. Это функция распределения постоянна по объему капли. В результате при медленном испарении появляется либо агломерат примерно одинаковых частиц (морфология II типа), либо в силу коалесценции одна субмикронная наночастица и небольшое остаточное количество первичных наночастиц (морфология I типа).

Если капля существует достаточно большое время (примерно 0.01 с для капли радиусом 2 мкм), то в силу эффекта коалесценции возникает морфология только II типа. Третий тип возможной морфологии ансамбля наночастиц, типа «дупло», получается при быстром испарении капли (рис. 1). При быстром испарении капля броуновская диффузия не успевает подстроиться к быстрому изменению радиуса капли. В результате происходит формирование узкого слоя наночастиц вблизи поверхности капли. Кроме того, отметим важный эффект возникающий от повышения числовой плотности наночастиц в узком слое вблизи поверхности капли, приводящий к локальному повышению вязкости. Этот эффект ведет к дополнительному уменьшению коэффициента броуновской диффузии. Если число наночастиц в капле достаточно велико,  $N \sim 10^3$ , то появляется структура типа «дупло».

## Результаты экспериментов

В ИТМО НАН Беларуси использовались различные схемы экспериментальных установок, однако все наночастицы были получены в процессе низкотемпературного пиролиза растворённого вещества при интенсивном испарении фемтолитровых капель раствора в условиях пониженного давления.

Серия экспериментов проведена на специальной мембране, позволяющей получать микронные капли раствора. Установка состоит из сверхзвукового распылителя, отделителя крупных капель, калибровочной мембраны и вакуумного насоса. Калибровочная мембрана представляет собой металлическую пластину с системой одинаковых отверстий диаметром 8 мкм. Установка устроена так, что до мембраны давление атмосферное, а после мембраны равно 60 торр. Установка работает следующим образом. Начальный раствор хлорида никеля поступает в распылитель, где он дробится на мелкие капли сверхзвуковой струёй газа-носителя. Образовавшаяся капля движется через сепаратор, в котором крупные (>10 мкм) капли оседают на перегибах канала и стекают в специальную ёмкость. Очищенная от крупных капель аэрозоль поступает на мембрану. Пройдя через отверстия в мембране в реактор с пониженным давлением, капли быстро испаряются. При этом внутри них формируются наночастицы и идет пиролиз.

На рис. 2 показаны образцы материала из агломерированных наночастиц, когда в качестве газа-носителя использовался воздух. Эксперименты проводились при температуре газа-носителя 10 и 85 °С. Образцы *a* и *б* получены при температуре газа-носителя 85 °С, образец *в* – при 10 °С. Видно, что степень агломерации образца *в* существенно выше, чем у двух других образцов. Измерения показали, что дисперсия размеров частиц, полученных при 85 °С, существенно уже, чем частиц, полученных при 10 °С.

Этот результат можно объяснить тем, что при более высокой температуре средний радиус капель исходного раствора меньше в силу меньшего значения поверхностного натяжения водного раствора. Поэтому даже коалесценция внутри капель ведет к образованию меньших по размеру субмикронных частиц.

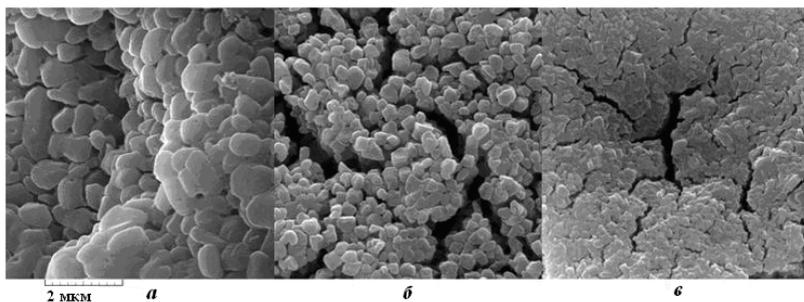


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов материала

Кроме того, в экспериментах в качестве газа-носителя использовался аргон. Полученные образцы показаны на рис. 3 (*a* – при температуре газа-носителя 85 °С, *б, в* – при 10 °С).

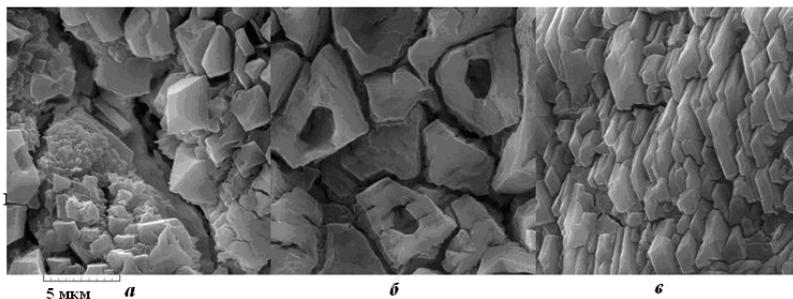


Рис. 3. Частицы полученные в аргоне

В образце *a* сформированные частицы представляют собой кристаллы. Частицы, показанные на рис. 3 *б* имеют форму типа

«дупло», что свидетельствует об очень высокой скорости испарения. Кроме того, при таких же параметрах эксперимента были обнаружены частицы в форме кирпичиков (рис. 3 (в)).

В ИТМО НАН Беларуси была также создана установка, в которой не использовалась калибровочная мембрана. Установка состоит из ультразвукового небулайзера, распыляющего раствор, и электростатической системы улавливания капель, оснащённой подогревом поверхности осаждения. Данная установка помещена в камеру с пониженным давлением (150 торр), температура поверхности осаждения – 60 °С. Оседая на нагретую поверхность под воздействием электростатического поля, предварительно заряженные капли испарялись, формируя частицы (рис. 4). Видны одинаковые частицы (а), которые сформировали агломераты. Формирование таких структур связано, судя по всему, с низкой скоростью испарения капель в силу высокого давления в системе (150 торр). Об этом же свидетельствуют частицы (б), где отчётливо видны следы коалесценции. На рисунке (б) видны крупные частицы, окружённые более мелкими частицами. В экспериментах при давлении 60 торр таких систем наночастиц, как показано на рис 4 (б) не обнаружено.

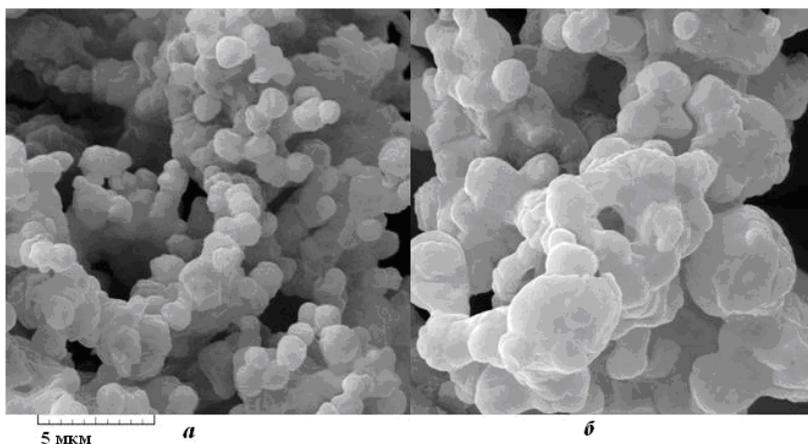


Рис. 4. Частицы, полученные на нагретой поверхности

## Заклучение

С термодинамической точки зрения свободная энергия системы наночастиц минимизируется при их агломерации за счет уменьшения поверхностной свободной энергии. Однако в экспериментах с применением LPSP обнаружено, что при разных режимах работы получаются различные морфологии ансамблей наночастиц. Таким образом, на морфологию наночастиц влияют кинетические факторы. В частности, показано что природа газа-носителя влияет на морфологию ансамбля наночастиц.

Теоретически установлено, что морфология ансамбля наночастиц определяется тремя кинетическими процессами: броуновской диффузией, коалесценцией наночастиц внутри капли и скоростью испарения капли. Существует безразмерный параметр  $D_b / vR_d$ , определяющий относительную роль этих процессов. При медленном испарении доминирует коалесценция, поэтому идет формирование ансамблей, состоящих из субмикронных или микронных частиц, окруженных более мелкими наночастицами. При средней скорости испарения капли в аэрозольном реакторе внутри капли образуется ансамбль практически одинаковых агломерированных или одиночных наночастиц. При высокой скорости испарения, когда броуновская диффузия не успевает распределить сформированные в результате нуклеации наночастицы по всему объему капли, формируются агломераты в форме типа «дупло».

## Литература

1. Lenggoro, I. W., Okuyama, K., de la Mora F., Tohge J. Preparation of ZnS nanoparticles by electrospray pyrolysis // J. of Aerosol Sci. 2000. Vol. 31. P. 121–136.
2. Lenggoro I. W., Itoh Y., Iida N., Okuyama K. Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure

spray pyrolysis // *Materials Research. Bull.* 2003. Vol. 38. P. 1819–1827.

3. Nandiyanto A.B.D., Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges// *Advanced Powder Technology.* 2011. Vol. 22. P. 1–19.

4. Okuyama K., Lenggoro I.W. Preparation of nanoparticles via spray route // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58. P. 537.

5. Wang W.N., Itoh Y., Lenggoro I.W., Okuyama K. // *Mater. Sci. Eng.* 2004. Vol. 111. P. 69.

6. Nandiyanto A.B.D., Kaihatsu Y., Iskandar F., Okuyama K. // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63. P. 1847.

7. Pat. USA Method of producing metal particles by spray pyrolysis using a solvent and apparatus therefore // J.H. Kim, et al. No. 6,679,938 B1.

8. Fisenko S. P., Wang W. N., Lenggoro I. W., and Okuyama K. Evaporative Cooling of Micron-Sized Droplets in A Low Pressure Aerosol Reactor // *Chem. Eng. Sci.* 2006 . Vol. 61. P. 6029–6034.

9. Fisenko S.P., Khodyko J.A. Low pressure evaporative cooling of micron-sized droplets of solutions and its novel applications // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* 2009. Vol. 52. No. 15–16. P. 3842–3849.

10. Делендик К.И., Саверченко В.И., Фисенко С.П. Пиролиз фемтолитровой капли в низкотемпературном аэрозольном реакторе при пониженном давлении // *ИФЖ.* 2012. Т. 85. №3. С. 512–515.

11. Pavlyukevich N.V., Fisenko S.P., and Khodyko Yu.A. Coalescence and diffusion growth of nanoparticles in closed microvolume of supersaturated solution // *Colloid J.* 2010. Vol. 72. No. 6. P. 825–829.

12. Пенязьков О.Г., Саверченко В.И., Фисенко С.П. Низкотемпературный пиролиз и получение наночастиц при быстром испарении микронных капель водных растворов // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39, № 3. С. 56–62.

13. Пенязьков О. Г., Саверченко В. И., Фисенко С. П. Образование наночастиц при низкотемпературном пиролизе фемтолитровых капель водных растворов. Минск, 2013. – 34 с. (Препринт / Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, № 1).

14. Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. Влияние броуновской диффузии на морфологию ансамбля наночастиц в фемтолитровой капле // ИФЖ. 2013. Т.86. С. 331–337.

15. Fisenko S.P., Khodyko Yu. A., Penyazkov O.G., Saverchenko V.I. Physical fundamentals of novel method of nanoparticles production by Low Pressure Spray Pyrolysis // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures / Eds. V.I. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, Singapore, World Scientific, 2013. P. 378–380.

## **PARTICLE ENSEMBLE MORPHOLOGY IN LOW-TEMPERATURE LPSP**

**Penyazkov O.G., Saverchenko V.I., Fisenko S.P., Khodyko J.A.**  
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute NAS Belarus  
Minsk, Belarus

Spray pyrolysis is a perspective way of obtaining nanoparticles which find a wide application in different fields of science and technology. In this paper morphology of the particles obtained by low temperature spray pyrolysis with different parameters is analyzed. The analysis results enable us to explain a physical aspects of different particle morphology formation. It is established that coalescence and brownian diffusion define the particle formation. The scheme defining the particle morphology by the process parameters is developed.

## НАНОСТРУКТУРНАЯ ТЕКСТУРИРОВАННАЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

**Л.Г. Гусакова, В.М. Погибко, Д.В. Кузенко**

Научно-технологический центр «Реактивэлектрон»  
НАН Украины, г. Донецк, Украина; [gusjane@front.ru](mailto:gusjane@front.ru)

Пьезокерамика (диэлектрический поликристаллический консолидированный материал) широко используется в различных областях техники: радиоэлектронике, космической и авиационной технике, телефонии, гидроакустике, атомной энергетике, медицине и т.д. Сегодня самым распространенным пьезокерамическим материалом является керамика на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца (ЦТС). Однако из-за содержания свинца (высокотоксичного компонента) она не отвечает современным нормам экологической безопасности. В отличие от ЦТС пьезокерамика на основе ниобата калия-натрия  $(K,Na)NbO_3$  (KNN) является экологически чистой и с наиболее высокими параметрами среди известных бессвинцовых материалов [1]. Однако она менее технологична из-за естественной тенденции формирования вторичных фаз в процессе твердофазного синтеза, очень узкого (около 50 °С) температурного интервала спекания и высокой летучести оксидов щелочных металлов. Это усложняет процесс получения высокоплотной керамики стехиометрического состава по традиционной керамической технологии, что является одной из причин более низкого уровня пьезоэлектрических свойств KNN-керамики по сравнению с ЦТС.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и спекания на микроструктурные и электрофизические свойства пьезокерамики на основе ниобата калия-натрия  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ .

В качестве исходного сырья для синтеза KNN-материала использовали смесь порошков двух компонентов: пентаоксида ниобия  $Nb_2O_5$  и эвтектического прекурсора. Последний представляет собой низкоплавкую (930–940 °С) оксидную систему с ромбической структурой типа перовскита, которая включает все элементы сегнетоэлектрической KNN-фазы, но отличается от нее пониженным содержанием ниобия. Прекурсор предварительно синтезировали керамическим методом при температуре 900 °С, используя  $Nb_2O_5$  и карбонаты К и Na реактивной квалификации. Смесь порошков прекурсора и  $Nb_2O_5$  гомогенизировали. Из полученной смеси готовили образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм методом одноосного прессования при удельном давлении 100–500 МПа. Спекание образцов с одновременным синтезом KNN-фазы из смеси прекурсора и  $Nb_2O_5$  проводили в переменном электрическом поле с использованием созданной для этих целей установки [2], которая позволяла регулировать частоту поля в диапазоне от 0 до 1 МГц, напряжение – от 0 до 20 В, температуру – от комнатной до 1250 °С.

В качестве легирующего элемента использовали Mn. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного  $CuK_\alpha$  излучения. Качество спеченной керамики контролировали методом гидростатического взвешивания согласно ОСТ 473.4-81. Микроскопические исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEM-200) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM -6490LV фирмы JEOL, Япония).

Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  в слабых электрических полях измеряли на частоте 1 кГц. Пьезоэлектрические параметры измеряли резонансным методом в соответствии с ОСТ 11044-87. Пьезомодуль  $d_{33}$  определяли статическим методом в соответствии с тем же стандартом.

Как показали результаты РФА продуктов термообработки образцов в переменном электрическом поле (частота 100–120 кГц, напряжение 3 В), KNN-фаза с хорошо сформированной орторомбической структурой перовскита образуется уже при 850 °С, тогда как в случае традиционного способа синтеза [1] орторомбическая структура при этой температуре только начинает формироваться. Заметная радиальная усадка образцов начинается при 1000–1050 °С и сопровождается незначительным их плавлением. С повышением величины напряжения переменного электрического поля точка плавления образцов смещается в область более низких температур. В результате проведенных исследований были найдены условия спекания легированной марганцем KNN-керамики в переменном электрическом поле ( $f = 100\text{--}120$  кГц,  $U = 15$  В) при температуре 900–980 °С, что позволило получить плотную ( $\rho = 95\text{--}96$  % относительно рентгеновской плотности) текстурированную керамику (рис. 1) с ориентацией структурных элементов (зерна, кристаллиты) перпендикулярно направлению электрического поля и с параметрами орторомбической решетки  $a = 5,651$  Å,  $b = 5,680$  Å,  $c = 3,948$  Å.

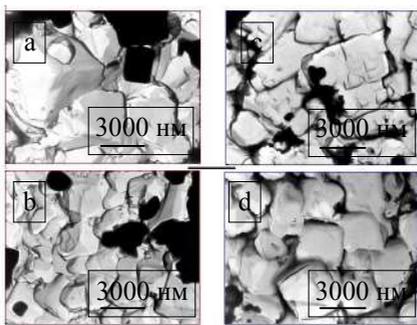


Рис. 1. Микроструктура керамики на основе  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ . Условия спекания: (a, b) – изотропные; (c, d) – анизотропные (в переменном электрическом поле). Температура спекания 980 °С

Механизм образования KNN-фазы с использованием прекурсора можно интерпретировать следующим образом. В процессе обжига реакционной смеси при температуре, близкой к температуре плавления прекурсора (930–940 °С), элементы перовскитовой кристаллической решетки последнего характеризуются высокой подвижностью. При этом ионы щелочных металлов (K, Na), имеющие значительно более высокую подвижность, чем  $\text{Nb}^{5+}$ , диффундируют в объём частицы  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , образуя твёрдый раствор. Концентрация ионов щелочных металлов возрастает в пределах объёма частицы  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до тех пор, пока не будет достигнута концентрация насыщения и переход в область кристаллизации разрешённой фазы, т.е. KNN-фазы. Учитывая, что при высоких температурах пьезокерамика обладает ионной проводимостью и что для каждого типа ионов, в зависимости от их массы и электрического заряда, существует собственная резонансная частота колебаний, при воздействии внешнего электрического поля можно подобрать такую частоту, при которой ионы будут «заперты» либо вдоль, либо поперек внешнего поля. Этот эффект связан с тем, что значение коэффициента диффузии, который характеризует движение иона вдоль поля, отличается от значения коэффициента диффузии, который характеризует движение иона поперек поля. При этом возникает анизотропия подвижности ионов, что обуславливает преимущественное направление кристаллизации при спекании (вынужденные условия переноса вещества) и формирование в керамике текстуры.

Образующаяся в результате спекания керамика имеет сложную многоуровневую микроструктуру [3], т. е. состоит из кристаллитов с размером от 20 до 50 нм, зерен, размер которых находится в пределах 400–4000 нм и сверхзеренной структуры. Структурные элементы керамики формируются на всех этапах ее получения. Образование KNN-фазы в исследуемой системе с одновременным спеканием можно рассматривать с позиции её

формирования на частицах порошка  $Nb_2O_5$ , размер которых будет определять размер образующейся фазы. Проведенный анализ уравнений, полученных в рамках теории топохимических реакций [4], показал, что можно реально управлять размерами кристаллитов керамики на основе KNN в пределах от 10 до 50 нм.

Благодаря использованию на стадии спекания переменного электрического поля ( $f = 100 - 120$  кГц,  $U = 15$  В), на основе легированного марганцем ниобата калия-натрия (KNN+Mn) была получена текстурированная пьезокерамика с высокой точкой Кюри ( $\sim 400$  °С), с величиной пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$ , соответствующей значениям зарубежных аналогов [5], и пьезочувствительностью  $g_{33}$ , которая почти в четыре раза превосходит пьезочувствительность лучших образцов ЦТС-керамики (таблица).

### Электрофизические характеристики пьезокерамики

Состав	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$tg\delta$ , %	$d_{31}$ , пКл/Н	$K_T$	$d_{33}$ , пКл/Н	$g$ , мВ* м/Н	$T_c$ , °С
KNN+Mn	184	2,1	12	0,15	350	215	410
ЦТССг - 3	1400 $\pm 140$	$\leq$ 0,5	$\geq 140$	$\geq 0,5$	270– 350	35 – 50	290 $\pm 10$

Полученная KNN-керамика, характеризующаяся высокой пьезочувствительностью в сочетании с высокой степенью экологической безопасности, является особенно перспективной для применения в медицинской диагностической технике, а также в приборах неразрушающего контроля, в составе высокотемпературных датчиков, в высокочастотных преобразователях и других технических устройствах.

## Литература

1. Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Кузенко Д.В. и др. Получение и электрофизические свойства бессвинцовой пьезокерамики на основе модифицированного ниобата калия – натрия / Научные труды ДонНТУ. Сер. “Химия и химическая технология”. Сб. науч. статей. Донецк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2010.- Вып.15 (163). С. 86–92.
2. Патент № 98384 Украины. Бюл. № 9 от 10.05.2012.
3. Погірко В.М. П'єзокераміка в екстремальних умовах / Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології», 2010, Україна, г. Київ. С. 135.
4. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций, М.: Химия, 1974.–336 с.
5. Saito Y., Takao H., Tan T., et al. Lead-free piezoceramics // Nature. 2004. Vol. 432. P. 84–87.

## NANOSTRUCTURAL TEXTURED PIEZOCERAMICS BASED ON POTASSIUM-SODIUM NIOBATE

**Gusakova L.G., Pogirko V.M., Kuzenko D.V.**

Science and Technological Center “Reactivelektron”,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine,

The method of KNN simultaneous synthesis and sintering under action of AC electric field of certain frequency with application of eutectic precursors is obtained. The method allows us to intensify the diffusion processes at the solid state reaction under a condition of low temperatures for operating of the powder with size from 10 to 50 nm, and to obtain textured ceramics with orientated plate-like grains. Lead free ceramic material with  $T_c \sim 400$  °C and next piezoelectric parameters is obtained:  $d_{33} \sim 350$  pC/N and  $g_{33} \sim 210$  mV·m/N.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ТИТАНАТА БАРИЯ МЕТОДОМ ТОПОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ РАСТВОРА

**В.М. Погибко<sup>1</sup>, В.В. Приседский<sup>2</sup>, И.Л. Сидак<sup>1</sup>,  
В.Н. Спиридонов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Научно-технологический центр «Реактивэлектрон»  
НАН Украины, г. Донецк, Украина;

[V.Pogibko@nas.gov.ua](mailto:V.Pogibko@nas.gov.ua)

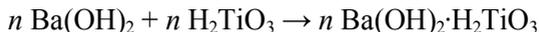
<sup>2</sup>Донецкий национальный технический университет,  
г. Донецк, Украина

Сложная иерархия фрактальной структуры гидроксида титана открывает путь к топохимическому синтезу нанопорошков титанатов в широком диапазоне размеров частиц. Использование неионогенных ПАВ позволяет разрушить более высокие иерархические уровни и получить гидроксид с очень большой удельной поверхностью. Такие гидроксиды были использованы для топохимического синтеза нанопорошков сегнетоэлектрического  $BaTiO_3$ . Наноразмерный (20 нм) однофазный кубический  $BaTiO_3$  получен из гидроксидного прекурсора при таких низких температурах, как 180 °С.

Благодаря своим амфотерным свойствам гидроксиды *d*-элементов со степенью окисления III–V (Ti, Zr, V, Nb и др.) могут взаимодействовать с водными растворами щелочей. Особенностью подобного рода процессов является локализация реакционной зоны на активных участках поверхности раздела фаз исходного твердого реагента и твердого продукта реакции.

Предполагаемый механизм топохимического синтеза известного сегнетоэлектрика перовскитового семейства – титаната бария  $BaTiO_3$  – заключается в хемосорбции ионов  $Ba^{+2}$

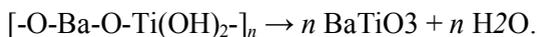
из сильнощелочного раствора гидроксида бария на поверхности частиц гидроксида титана:



и последующей поликонденсацией с образованием кислородных, ольных и оксольных мостиков:



Целевой продукт – титанат бария получают термическим разложением полученного гидроксидного прекурсора:



Топохимический метод позволяет в зависимости от условий синтеза получать  $\text{BaTiO}_3$  с размером частиц в широком интервале. По данным известных патентов в результате топахимического синтеза образуется титанат бария с частицами с такой удельной поверхностью и средними размерами:  $S_{y\phi} = 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_u = 400 \text{ нм}$  [1],  $S_{y\phi} = 8,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_u = 120 \text{ нм}$  [2],  $S_{y\phi} = 15,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_u = 52 \text{ нм}$  [3]. Эти различия объясняются тем, что топахимический синтез протекает на поверхностных структурах различного уровня.

Показано [4], что при осаждении аммиаком 2М раствора четыреххлористого титана частицы гидроксида титана имеют размер 3–10 нм. В количестве  $n = 10\text{--}30$  они собраны в мицеллы. Мицеллы (длиной 45–90 и толщиной 20–40 нм), в свою очередь, объединяются в гранулы размером 0,2–0,4 мкм. Гранулы образуют агрегаты (1–10 мкм), которые собраны в агломераты размером до нескольких миллиметров. Фрактальный характер структуры гидроксидов  $d$ -элементов предопределяет многообразие конкретных механизмов и в частности размеров частиц продуктов топахимического синтеза.

Использование неионогенных низкомолекулярных ПАВ позволяет разрушить структуры более высокого иерархического уровня – агломераты, гранулы, мицеллы и получать порошки гидроксида титана с большой удельной поверхностью. Нами из

хлоридного раствора получены осадки гидроксида титана с величиной  $S_{уд.} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$  по БЭТ.

Кинетику топохимического синтеза  $\text{BaTiO}_3$  изучали на созданной нами автоматизированной установке сканирующей кондуктометрии, позволяющей измерять проводимость растворов в диапазоне частот 20 Гц–200 кГц. Константу кондуктометрической ячейки  $\Theta = 0,0338 \text{ см}^{-1}$  определили калибровкой по 1М раствору KCl. Изучение частотной зависимости электропроводности показало, что рост тока с частотой прекращается выше 60 кГц, свидетельствуя об исключении вклада релаксационных процессов. Дальнейшие исследования проводили на частоте 100 кГц.

Для изучения кинетики топохимического синтеза  $\text{BaTiO}_3$  в нагретую до 95 °С воду добавили 30,5 г  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , перемешали в течение 15 мин, а затем засыпали расчетное количество  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (15,5 г). Результаты измерений приведены на рис. 1.

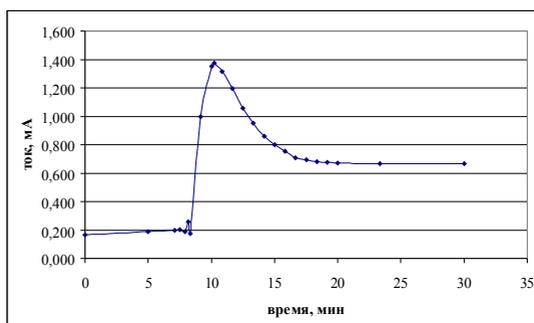


Рис. 1. Кривая изменения электропроводности в процессе топохимического синтеза титаната бария

Учитывая зависимость тока от удельной электропроводности электролита  $\chi$

$$I = U\Theta\chi \cdot (1 + a[T - T_0])$$

и возможность аппроксимации электропроводности растворов уравнением

$$\lg \chi = A + B \lg C,$$

для текущей концентрации электролита получаем уравнение

$$\lg C = 1,015 \left( \lg \frac{\Delta U}{RU \Theta a(T - T_0)} + A \right),$$

где  $\Delta U = I \cdot R$  – падение напряжения (В) на выходном стандартном резисторе  $R$  ( $R = 100$  Ом).

Подставив значения параметров, в частности экспериментально найденные величины  $A = 0,4049$  и концентрацию  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , эквивалентную по проводимости суспензии метатитановой кислоты  $C_{\text{эkv}} = 0,0282$  М, получим следующее уравнение для расчета текущей концентрации  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :

$$\lg(C + 0,0282) = 1,015 [\lg(0,0674 \cdot \Delta U) + 0,405].$$

Из экспериментальных данных рассчитали степень превращения  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  в гидроксидный прекурсор  $\text{BaTiO}_3$   $\text{BaTiO}_2(\text{OH})_2$ . Концентрация  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  достигает максимума и далее начинает падать. Такой ход экспериментальной кривой обусловлен конкуренцией двух процессов: растворения кристаллов гидроксида бария и топохимического синтеза. После  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  протекает только синтез гидроксидного прекурсора. результаты расчетов представлены в таблице.

Синтезированный прекурсор нагревали в сушильном шкафу до температуры  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение часа. Полученный в результате термического разложения продукт был исследован методом РФА и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2). По данным РФА продукт представляет собой однофазный  $\text{BaTiO}_3$  с кубической кристаллической решеткой. Оценка ОКР по Речингеру по рефлексам  $\{100\}$  и  $\{111\}$  показала, что размер частиц титаната бария находится на

уровне 20 нм. По данным ТЕМ (рис. 2) средний размер частиц равен 18 нм.

### Расчетные данные кинетики топохимической реакции

Время, с	Концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе, моль/л	Расход $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на синтез, моль/л	Доля образовавшегося прекурсора, %
0	0		
50	0,138		
100	0,1982		
115	0,2021	0,02343	60,59
200	0,1714	0,02735	70,73
350	0,1150	0,03454	89,32
450	0,0973	0,03679	95,14
550	0,0870	0,03811	98,55
700	0,0831	0,03861	99,84
900	0,0826	0,03867	100

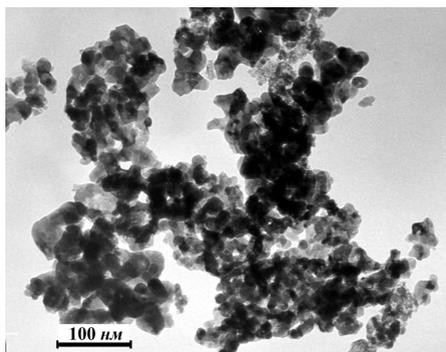


Рис. 2. Электронная микрофотография синтезированного нанокристаллического  $\text{BaTiO}_3$

Следует отметить, что традиционный синтез BaTiO<sub>3</sub> из диоксида титана, оксида или карбоната бария протекает при температуре 1300–1350 °С. При этом размер ОКР обычно находится в интервале 60–200 нм, а размер частиц порошка лежит в области микрометров.

Как было показано в наших предыдущих исследованиях [5] для синтеза нанодисперсного BaTiO<sub>3</sub> из оксалатного прекурсора необходима температура T = 740 °С. Средний размер наночастиц при этом лежит в интервале 40–60 нм.

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что дальнейшее исследование кинетики синтеза титанатов, цирконатов, ванадитов, ниобатов и пр. щелочных и щелочноземельных элементов топохимическим методом при контроле процесса методом кондуктометрии является эффективным и актуальным.

### Литература

1. Пат. RU 2039024 C1 C04B35/46, C01G23/00, Россия. Способ получения титаната бария // Л.А. Голубко и др.; Опубл. в Б.И. – 09.07.1995.
2. Пат. US 7,431,911 B2, США. Barium titanate and production and process thereof // Shirakawa et al. Date of Patent: Oct. 7. 2008.
3. Патент US 6,129,903A (США). Hydrothermal process for making barium titanate powders // J. Kerchner. Date of Patent: Oct. 10. 2000.
4. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. Изд. III. Л.: ГосНТИздат Химическая литература, 1960. – 168 с.
5. Погибко В.М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак // Вопросы химии и химической технологии. 2010. Т. 1. С. 110–115.

## **FABRICATION OF BARIUM TITANATE NANOPOWDERS BY TOPOCHEMICAL SYNTHESIS FROM SOLUTIONS**

**<sup>1</sup>Pogibko V.M., <sup>2</sup>Prisedsky V.V., <sup>1</sup>Sidak I.L., <sup>1</sup>Spiridonov V.N.**

<sup>1</sup>Science and Technology Center «Reaktivelectron»

NAS Ukraine, Donetsk, Ukraine

<sup>2</sup> Donetsk National Technical University, Donetsk, Ukraine

A complex hierarchy of fractal structure of titanium hydroxide provides a tool for topochemical synthesis of nanopowders with wide variations in particle size. Application of nonionogenic surface-active substances results in destruction of higher hierarchical levels and produces hydroxides with very large specific surface area. These hydroxides were used in topochemical synthesis of nanopowders of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>. A nanosized (20 nm) single-phased cubic BaTiO<sub>3</sub> was obtained from such hydroxide precursor at temperatures as low as 180 °C.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
АКТИВНОСТИ НАНОГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА  
НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА  
И 1,4-БИС(ТЕРПИРИДИН-4'-ИЛ)БЕНЗОЛА**

**Е.А. Манжелый, Д.А. Денисов, А.Г. Мажуга,  
Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык**

Московский государственный университет имени  
М. В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация  
[evgenmanz@mail.ru](mailto:evgenmanz@mail.ru), [darthfestel@mail.ru](mailto:darthfestel@mail.ru),  
[majouga@org.chem.msu.ru](mailto:majouga@org.chem.msu.ru), [bel@org.chem.msu.ru](mailto:bel@org.chem.msu.ru),  
[zyk@org.chem.msu.ru](mailto:zyk@org.chem.msu.ru)

Изучена активность наногибридных материалов на основе наночастиц золота (средний размер 15 и 25 нм) и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил)бензола в реакции восстановления 4-нитрофенола действием  $\text{NaBH}_4$ . Установлено, что реакция восстановления с участием наногибридного материала протекает быстрее и с меньшим индукционным периодом в случае использования наночастиц со средним размером 15 нм. При этом уменьшение константы скорости реакции при переходе от коллоидного раствора наночастиц золота к наноматериалу незначительно.

В последнее время наночастицы золота (НЧЗ) и различные наногибридные материалы на их основе привлекают большое внимание исследователей как перспективные катализаторы. Преимуществом наногибридных материалов является то, что в отличие от свободных наночастиц после проведения каталитической реакции их можно отделить центрифугированием и использовать многократно. Ранее [1] нами был получен наногибридный материал на основе НЧЗ со средним размером 15 нм и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил) бензола. В

настоящей работе представлены результаты исследования каталитической активности аналогичных материалов на основе 1,4-бис(терпиридин-4'-ил) бензола и наночастиц со средним размером 15 и 25 нм в реакции восстановления 4-нитрофенола (4NP) борогидридом натрия до 4-аминофенола.

### **Экспериментальная часть**

*Получение наночастиц золота.* Наночастицы золота со средним размером 15 нм получали по методике [2]; со средним размером 25 нм - по методике [3].

*Получение наноматериалов.* К 5 мл абсолютированного ацетонитрила добавляли 27 мг 1,4-бис(терпиридин-4'-ил) бензола, тщательно суспендировали на ультразвуковой бане, и смешивали с 45 мл деионизованной воды. К полученному раствору добавляли 50 мл раствора наночастиц 15 нм или 75 мл раствора наночастиц 25 нм и охлаждали при  $-18^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут. Полученную суспензию дважды промывали деионизованной водой с последующим центрифугированием. Оставшийся в осадке наноматериал суспендировали в деионизованной воде и хранили при комнатной температуре.

*Изучение каталитической активности.* Для измерения каталитической активности использовали модифицированную методику [4]. В пластиковой кювете смешивали 0,100 мл раствора, содержащего  $6,75 \cdot 10^{-5}$  моль 4NP и  $1,15 \cdot 10^{-3}$  моль NaOH, добавляли катализатор: 0,300 мл раствора НЧЗ 15 нм, или 0,100 мл суспензии наноматериала 15 нм, или 0,500 мл суспензии наноматериала 25 нм и разбавляли до 2,900 мл деионизованной водой. Затем добавляли 0,100 мл свежеприготовленного 0,148 М раствора  $\text{NaBH}_4$  и определяли зависимость величины оптической плотности при  $\lambda = 400$  нм от времени.

### **Обсуждение полученных результатов.**

Размер и морфология исходных НЧЗ и наноматериалов были определены по данным просвечивающей электронной микроскопии. На их основании был сделан вывод о том, что

размерное распределение НЧ в составе материала аналогично размерному распределению исходных наночастиц.

Расчет количества сорбированных на материале частиц проводился по спектрам поглощения исходного раствора НЧЗ и раствора, полученного после центрифугирования материала. Полученные данные представлены в таблице.

### **Относительное количество адсорбировавшихся НЧ для исследованных наноматериалов**

Размер НЧ в материале, нм	Сорбировавшиеся НЧЗ, %	Концентрация золота в суспензии материала, мг/мл
15	74,9	0,387
25	68,5	0,396

Реакция восстановления 4-нитрофенола  $\text{NaBH}_4$  является реакцией псевдопервого порядка [5]. Кинетические кривые исследуемой реакции в координатах  $\ln(C/C_0)$  от времени состоят из двух участков – индукционного периода и линейного участка, соответствующего реакции первого порядка. Константа скорости реакции определяется как тангенс угла наклона этой прямой, взятый с обратным знаком:  $k = -\text{tg}\alpha$ .

На рис. 1, а, б изображены зависимости оптической плотности при  $\lambda = 400$  нм от времени. На рис. 1, в, г представлены линейные участки кинетических кривых в полулогарифмических координатах для наноматериалов 15 и 25 нм.

На рис. 1,а,б видно, что индукционный период, связанный с адсорбцией 4-нитрофенола на поверхность катализатора, больше при использовании наноматериала с размером НЧ 25 нм.

Рассчитанные константы скорости реакции составили:

$$k(\text{мат } 15 \text{ нм}) = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1},$$

$$k(\text{мат } 25 \text{ нм}) = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

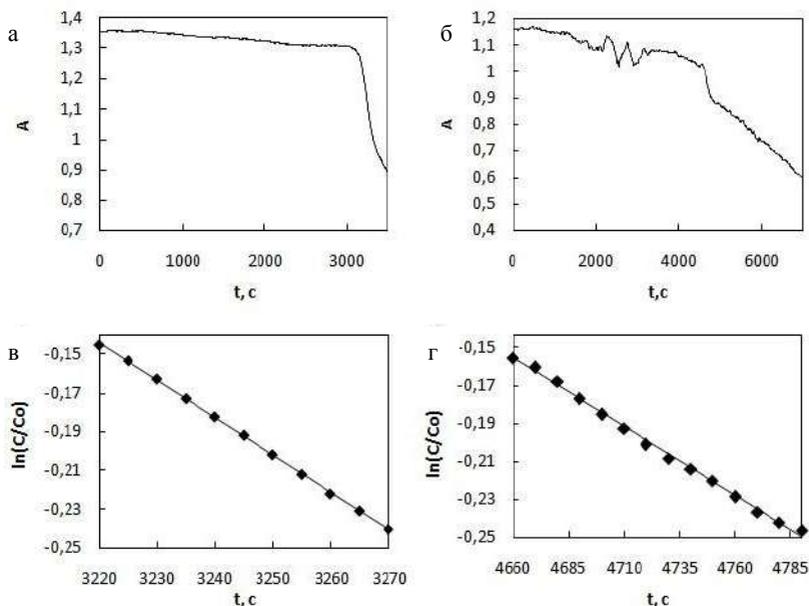


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени для реакций восстановления 4NP при использовании в качестве катализатора: наноматериала с НЧЗ 15 нм (а), наноматериала с НЧЗ 25 нм (б). Линейные участки кинетических кривых реакций восстановления 4NP, при использовании в качестве катализатора: наноматериала с НЧ 15 нм (в), наноматериала с НЧ 25 нм (г)

Аналогичные кинетические кривые были получены для реакции, в которой катализатором являлся раствор НЧ со средним размером 15 нм. При этом отмечен более низкий индукционный период, чем в случае использования наноматериала на основе НЧ с тем же размером (рис. 2).

Константа скорости реакции при использовании в качестве катализатора раствора наночастиц рассчитывалась аналогичным образом, и составила:

$$k(\text{НЧ } 15 \text{ нм}) = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

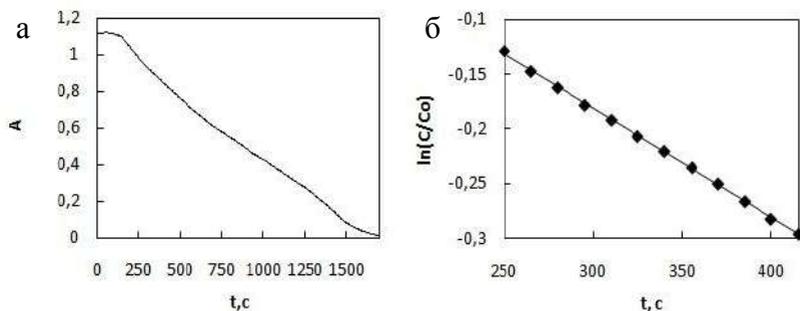


Рис. 2. Зависимость оптической плотности при длине  $\lambda=400$  нм от времени (а) и линейный участок кинетической кривой (б) реакции восстановления 4NP с использованием в качестве катализатора НЧ золота средним размером 15 нм

Таким образом, реакция восстановления 4-нитрофенола с использованием наногибридного материала протекает быстрее и с меньшим индукционным периодом в случае использования наночастиц со средним размером 15 нм. При этом уменьшение константы реакции при переходе от коллоидного раствора наночастиц золота к наноматериалу незначительно.

### Литература

1. New nanohybrid material based on gold nanoparticles and 1,4-bis(terpyridine-4'-yl)benzene / Mazhuga A.G., Volkova N.V., Manzhelii E.A. et al. // *Nanotechnologies in Russia*. 2012. Vol. 7, No. 3-4. P. 149–151.
2. Shipway A.N. Nanoparticle array of surfaces for electronic, optical, and sensor applications / A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner // *Chem. Phys. Chem.* 2000. Vol. 1, No. 1. –P. 18-52.
3. Shape evolution of citrate capped gold nanoparticles in seeding approach / H. Wu, X. Ji, S. Yang et al. // *Colloids Surf., A*. 2012. Vol. 415. P. 174-179.

4. Han J. Novel approach to controllable synthesis of gold nanoparticles supported on polyaniline nanofibers / J. Han, L. Li, R. Guo // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, No. 24. P. 10636–10644.

5. Preparation of magnetic microspheres with thiol-containing polymer brushes and immobilisation of gold nanoparticles in the brush layer / X. Li, Y. Liu, Z. Xu, H. Yan // *Eur. Polym. J.* 2011. Vol. 47, No. 10. – P. 1877–1884.

**CATALYTIC ACTIVITY OF THE NEW NANOHYBRID  
MATERIAL MADE OF GOLD NANOPARTICLES  
AND 1,4-BIS(TERPYRIDINE-4'-YL)BENZENE**

**Manzheliy E.A., Denisov D.A., Majouga A.G.,  
Beloglazkina E.K., Zyk N.V.**

Moscow State University Department of Chemistry, Moscow,  
Russian Federation

Catalytic activity of the nanohybrid materials based on gold nanoparticles (GNP) which average diameters were 15 and 25 nm and 1,4-bis(terpyridine-4'-yl)benzene in 4-nitrophenol reduction by  $\text{NaBH}_4$  was studied. It was investigated that the catalytic reaction passed faster and with lower induction period under using of nanomaterial containing GNP with average size 15 nm. Also it was found that reaction rate constant decrease was low during transition from colloidal solution of GNP to nanomaterial.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ  
КРЕМНИЙ-ВАНАДИЕВЫХ НАНОПРОВОЛОК  
И НАНОПРОВОДОВ**

**Н.А. Борщ<sup>1</sup>, Н.С. Переславцева<sup>1</sup>, С.И. Курганский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия;

[borsch-nadya@ya.ru](mailto:borsch-nadya@ya.ru), [nsper@ya.ru](mailto:nsper@ya.ru)

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет  
г. Воронеж, Россия;

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

Представлены результаты компьютерного моделирования пространственной структуры и электронно-энергетического спектра кремниевых кластеров из 10 и 12 атомов кремния, стабилизированных атомом ванадия. Для каждого кластера рассматривается ряд стабильных изомеров, которые могут служить элементарными блоками для построения более крупных наноструктурированных объектов – нанопроволок и нанопроводов.

Задача миниатюризации электронных устройств не может быть решена в рамках использования традиционных материалов. Поэтому одной из самых актуальных задач современной науки является поиск качественно новых материалов. Несомненно, самыми перспективными объектами с этой точки зрения являются структуры пониженной размерности – нуль-мерные (кластеры) и одномерные (нанотрубки, нанопровода). В 1985 г., когда был получен первый углеродный фуллерен, появились предположения, что и кремний может образовывать похожие структуры. Попытки получить кремниевые кластеры с замкнутой структурой увенчались успехом только в 2001 г., когда японскими учеными

были получены кремниевые кластеры с замкнутой структурой «клетки» [1]. Стабильность кремниевой «клетки» обеспечивает инкапсулированный атом металла. Оказалось, что сорт атома металла влияет и на свойства кластера, определяя особенности атомной структуры и электронно-энергетического спектра. Благодаря своей структуре, замкнутые кремниевые кластеры могут служить строительными единицами для построения более крупных наноструктур (например, нанотрубок и нанокристаллов) с заранее заданными свойствами.

Кластеры  $\text{MeSi}_{10}^-$  и  $\text{MeSi}_{12}^-$  (Me – атом металла) могут иметь структуру призмы или антипризмы, центрированной атомом металла, благодаря чему они рассматриваются как возможные элементарные блоки для построения более крупных нанокластеров и кремний-металлических нанопроволок. В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования пространственной структуры кремниевых кластеров из 10 и 12 атомов кремния, стабилизированных атомом ванадия. Для каждого кластера представлен ряд стабильных изомеров с качественно различной структурой, которые могут служить элементарными блоками для построения более крупных наноструктурированных объектов – нанопроволок и/или нанопроводов. Рассматривается возможность существования стабильных изомеров со структурами призмы и антипризмы. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT/B3LYP) [2] с использованием базиса DGDZVP [3] в программном пакете Gaussian 03 [4]. Визуализация пространственных структур кластеров осуществлялась в программе GaussView [4].

Основной изомер  $\text{VSi}_{10}^-$ (A) имеет структуру шестиугольной бипирамиды с атомом ванадия в одной из вершин и с тремя дополнительными атомами кремния (рис. 1). Изомер стабилен только в синглетном состоянии ( $E_b = 3,32$  эВ/атом). Атом ванадия образует связи V-Si длиной от 2,35 до

2,63 Å. Наименьшая длина связи Si-Si в этой структуре составляет 2,46 Å, наибольшая – 2,69 Å.

Изомер  $\text{VSi}_{10}^{-}(\text{B})$  получился в результате оптимизации кластера с исходной структурой пятиугольной призмы, центрированной атомом ванадия. Призма стабильна только в триплетном ( $E_b = 3,23$  эВ/атом) и квинтетном ( $E_b = 3,19$  эВ/атом) состояниях, в процессе оптимизации ее в синглетном состоянии была получена низкосимметричная структура. В основном, триплетном, состоянии призма не является правильной (рис. 1) – атом ванадия смещен от ее центра, длины связей Si-Si для атомов из одного основания различны (наименьшее составляет 2,42 Å, наибольшее – 2,72 Å), также как и расстояния между ними (2,43 Å минимальное и 2,53 Å максимальное). Наименьшая длина связи V-Si составляет 2,42 Å, наибольшая – 2,56 Å. Изомер  $\text{VSi}_{10}^{-}(\text{C})$  имеет продольную структуру из двух четырехугольных бипирамид с атомом ванадия в основании (рис. 1). Основное состояние изомера – триплетное ( $E_b = 3,22$  эВ/атом), в синглетном ( $E_b = 3,19$  эВ/атом) и квинтетном ( $E_b = 3,17$  эВ/атом) состояниях качественных отличий в структуре нет. В структуре основного состояния изомера атом ванадия образует связи с восемью атомами кремния – четыре длинами по 2,54 Å и четыре по 2,73 Å. Межатомные расстояния Si-Si в этой структуре имеют значения от 2,36 до 2,89 Å.

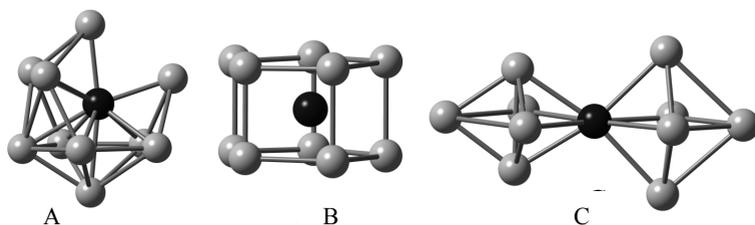


Рис. 1. Стабильные изомеры кластера  $\text{VSi}_{10}^{-}$ . Черным цветом показан атом ванадия. В изомере В связи V-Si не показаны для упрощения рисунка

Оптимизация кластера со структурой антипризмы показала, что такая структура нестабильна и в процессе оптимизации трансформировалась в низкосимметричную структуру, средняя энергия связи которой существенно ниже, чем в описанных изомерах.

Исходной конфигурацией для оптимизации изомера  $\text{VSi}_{12}^-$  (А) служила центрированная атомом ванадия шестиугольные призма. Оказалось, что изомер со структурой призмы (рис. 2) в синглетном состоянии является основным ( $E_b = 3,47$  эВ/атом). Расстояния Si-Si в основаниях призмы одинаковы и составляют  $2,36 \text{ \AA}$ , расстояние между основаниями  $2,41 \text{ \AA}$ . Межатомные расстояния V-Si одинаковы для всех атомов кремния и составляют  $2,65 \text{ \AA}$ . В триплетном и квинтетном состояниях структура изомера также призма, ее геометрия меняется незначительно и только количественно, однако средние энергии связи существенно ниже –  $3,39$  эВ/атом в триплетном состоянии и  $3,29$  эВ/атом – в квинтетном.

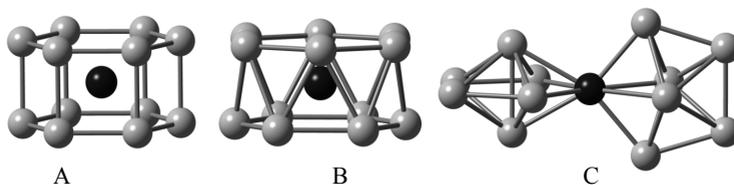


Рис. 2. Стабильные изомеры кластера  $\text{VSi}_{12}^-$ . Черным цветом показан атом ванадия. В изомерах А и В связи V-Si не показаны для упрощения рисунка

В результате оптимизации кластера со структурой антипризмы был получен изомер  $\text{VSi}_{12}^-$  (В) (рис. 2). Основное состояние этого изомера – синглетное. Межатомные расстояния Si-Si для атомов из одного основания одинаковы и составляют  $2,42 \text{ \AA}$ , расстояние между ближайшими атомами кремния из разных оснований –  $2,57 \text{ \AA}$ . Атом ванадия образует связи

одинаковой длины 2,67 Å со всеми атомами кремния. Кластер со структурой антипризмы стабилен только в синглетном состоянии, в процессе оптимизации исходной структуры антипризмы в триплетном состоянии была получена структура изомера  $VSi_{12}^{-}(A)$ , а в квинтетном состоянии – низкосимметричная структура, радикальным образом отличная от исходной.

Еще один изомер кластера  $VSi_{12}^{-}$ , структура которого может оказаться перспективной для построения более крупных нанообъектов – изомер  $VSi_{12}^{-}(C)$  с продольной структурой из двух звеньев, соединенных атомом ванадия. Структура этого изомера построена из двух пятиугольных бипирамид с атомом ванадия в основании. Атом ванадия образует восемь связей V-Si: четыре связи длиной 2,67 Å с атомами кремния из вершин бипирамид и четыре связи длиной 2,58 Å с атомами кремния из их оснований. Длины связей Si-Si составляют от 2,44 до 2,60 Å. Основное состояние изомера  $VSi_{12}^{-}(C)$  – триплетное ( $E_b = 3,28$  Å). В синглетном и квинтетном состояниях средние энергии связи составляют 3,24 и 3,23 эВ/атом, соответственно, пространственная структура качественно не отличается от структуры в синглетном состоянии.

Сравнение рассчитанных данных о структуре кластеров с экспериментальными не представляется возможным, поскольку современное состояние экспериментальных техник изучения геометрических структур нанообъектов не позволяет исследовать кластеры таких размеров. Один из самых надежных способов подтвердить адекватность оптимизированных структур является сравнение их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными. На рис. 3 показано сопоставление рассчитанных электронных спектров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [5].

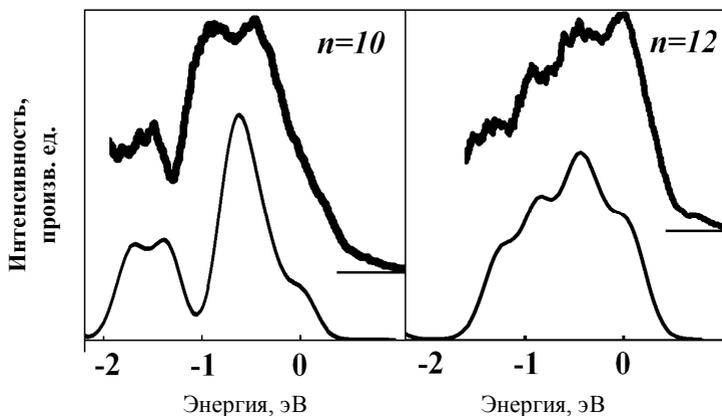


Рис. 3. Экспериментальные фотоэлектронные спектры кластеров  $\text{VSi}_{10}^-$  и  $\text{VSi}_{12}^-$  [5] (жирная линия) и рассчитанные полные плотности электронных состояний основных изомеров этих кластеров

Рассчитанные электронные спектры основных изомеров кластеров  $\text{VSi}_{10}^-$  и  $\text{VSi}_{12}^-$  хорошо согласуются с экспериментальными [5], что позволяет полагать, что экспериментально были детектированы именно эти изомеры.

### Литература

1. Hiura H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of metal-encapsulating Si cage clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86. – Pp. 1733–1736.
2. Frisch E., Frisch M. J., Trucks G.W. GAUSSIAN 03 User's Reference, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
3. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 37. – Pp. 785–789.
4. Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E.. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization

technique and validation // *Canad. J. Chem.* – 1992. – Vol. 70. – P. 560–571.

5. Koyasu K., Atobe J., Furuse S., Nakajima A. Anion photoelectron spectroscopy of transition metal- and lanthanide metal-silicon clusters:  $MSi_n$  ( $n = 6-20$ ) // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 129. P. 214301–214307.

## **COMPUTER SIMULATION OF ELEMENTARY BUILDING BLOCKS FOR VANADIUM-SILICON NANOWIRES**

**<sup>1</sup>Borshch N.A., <sup>1</sup>Pereslavytseva N.S., <sup>2</sup>Kurganskii S.I.**

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

<sup>2</sup>Voronezh State University,

The results of computer simulation of geometrical structure and electronic spectra of vanadium-silicon clusters  $VSi_{10}^-$  and  $VSi_{12}^-$  are presented. Several stable isomers for each cluster are considered.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТРОЙНЫХ  
КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
СПЛАВОВ Al-Cu, Al-Co**

**П.С. Гусевик, Г.В. Зинковский, И.М. Спиридонова,  
С.И. Рябцев**

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,  
г. Днепропетровск, Украина; [ft-05-1@narod.ru](mailto:ft-05-1@narod.ru)

Проведены исследования структуры и свойств тройных квазикристаллических систем Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni, полученных литьем и ионно-плазменным распылением. Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов Al-Cu-Fe показал, что в структуре присутствует две фазы: икосаэдрическая квазикристаллическая  $\psi$ -фаза и кубическая  $\beta$ -фаза (Fe<sub>3</sub>Al). В образцах Al-Co-Cu и Al-Co-Ni наряду с аморфной фазой также обнаружены додекагональные квазикристаллические фазы. Термообработка образцов при температуре 600–800 °С приводит к увеличению доли квазикристаллических фаз. Композиция металлической и квазикристаллической фаз приводит к взаимной компенсации термического коэффициента сопротивления. Установлена высокая термическая устойчивость пленок в исходном состоянии.

Уникальные свойства квазикристаллов обуславливают высокий интерес к их всестороннему исследованию [1].

Объектами исследования были пленки Al<sub>60</sub>Cu<sub>28</sub>Fe<sub>12</sub>, Al<sub>67</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>13</sub>, Al<sub>66</sub>Cu<sub>18</sub>Co<sub>16</sub>, Al<sub>69</sub>Ni<sub>15</sub>Co<sub>16</sub>, полученные литьем при скоростях охлаждения 10–1000 °С/с и модернизированным методом ионно-плазменного напыления с высокими эффективными скоростями охлаждения 10<sup>12</sup>–10<sup>14</sup> °С/с [2].

Известно, что высокая кинетическая энергия осаждающихся атомов позволяет получать сверхнеравновесные состояния структуры вещества [3].

Фазовый анализ литых образцов и пленок проводился рентгеноструктурным методом (РСА) и с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полученные литьем сплавы Al-Cu-Fe отличаются заметной ликвацией, которая, однако, не превышает отклонения от состава, полученного для различных плавок. Это подтверждается также результатами металлографии. Структура этих сплавов двухфазная и состоит из  $\psi$ -фазы ( $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ) и  $\beta$ -фазы ( $Fe_3Al$ ) примерно в равных соотношениях. При увеличении скорости охлаждения отмечено увеличение количества  $\psi$ -фазы на 10–15%. Структура сплавов не отличается заметной текстурой, что позволяет по соотношению интенсивностей линий  $\psi$ - и  $\beta$ -фазы оценить степень квазикристалличности образца. Проведенные в течении 8 часов отжига при 800 °С приводят к тому, что в сплавах, по данным РСА, заметно растет количество  $\psi$ -фазы.

Сравнительный анализ структуры напыленных пленок показал, что в свеженапыленном состоянии формируется смесь дисперсных фаз: квазикристаллической  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  и  $Fe_3Al$ . Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) показывает, что они находятся в интервале 3–11 нм. После термообработки в вакууме при температуре 750 °С размер ОКР возрастает более чем в два раза и увеличивается количество квазикристаллической фазы. Последнее косвенно подтверждает характер изменения поверхностного электросопротивления пленок при непрерывном нагреве: отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС), резкое увеличение номинала сопротивления при температуре фазового превращения.

В структуре исследованных модельных сплавов Al-Co-Cu, Al-Co-Ni образуется квазикристаллическая декагональная  $D$ -фаза. Она кристаллизуется в виде столбчатых дендритов. Их рост происходит преимущественно в направлении, параллельном оси

симметрии 10-го порядка. Вдоль этого направления кристаллы квазикристаллической *D-фазы*, как и обычные кристаллы, имеют периодический порядок в расположении атомов. В плоскости, перпендикулярной продольной оси дендрита, наблюдается квазипериодический порядок. Это обуславливает уникальную морфологию *D-фазы*, которая в поперечном разрезе имеет вид пяти дендритных ветвей, которые выходят из центра дендрита. Объемное содержание квазикристаллической *D-фазы* в указанных сплавах составляет не менее 85 %. Ее микротвердость колеблется в пределах 8,1–9,7 ГПа.

По результатам РСА напыленных пленок Al-Co-Cu, Al-Co-Ni в исходном состоянии наблюдается присутствие аморфных фаз и следов квазикристаллических фаз. После термообработки пленок происходит сужение интерференционных линий в результате снятия напряжений, исчезают признаки аморфных фаз (Рис. 1).

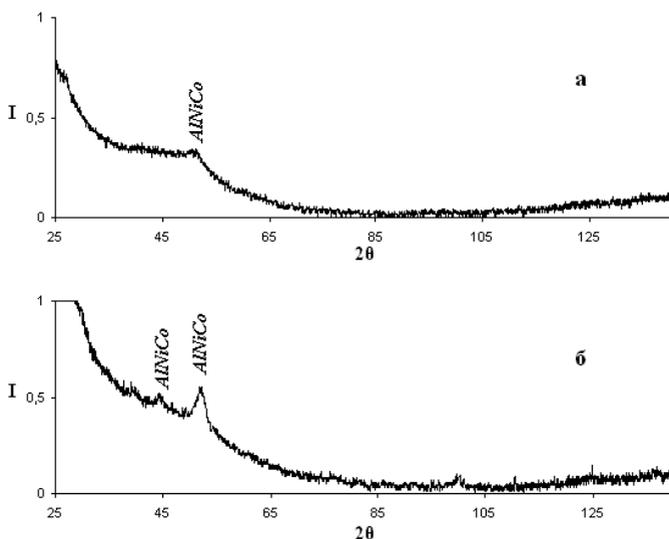


Рис. 1. Рентгенограммы пленочного образца Al-Co-Ni в исходном состоянии (а) и после термообработки (б)

Происходит заметный сдвиг в положении линий, который свидетельствует о перестройке химического состава отмеченной *D-фазы*, и диффузном перераспределении компонентов между ней и матрицей сплава. Расчет размеров ОКР показал их двукратное увеличение после термообработки – до 6 нм.

Исследование температурной зависимости электросопротивления пленочных образцов позволило выявить температуры, при которых удельное электрическое сопротивление существенным образом изменяет свою величину. Подобное поведение образцов, как правило, свидетельствует о наличии структурных изменений при данной температуре.

На рис. 2 показаны характерные кривые температурной зависимости электросопротивления для пленок Al-Co-Cu при различных скоростях нагрева.

Так, для пленок Al-Co-Cu участок в интервале температур от 20 до 350 °С характеризуется незначительным обратимым изменением сопротивления. Это свидетельствует о том, что в этом интервале никаких фазовых превращений не происходит и структура образца остается стабильной. Участок в интервале температур 350–450 °С характеризуется необратимым изменением поверхностного сопротивления, которое свидетельствует о фазовых преобразованиях и об изменении структуры пленки, а именно об увеличении относительного количества металлической фазы. Пленки Al-Co-Ni также характеризуются незначительным изменением сопротивления – до 400 °С. Эти пленки схожи и по характеру фазовых переходов.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Исследованные образцы тройных систем Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu и Al-Co-Ni содержат квазикристаллы, о чем свидетельствует фазовый анализ, а также характер изменения сопротивления как при росте температуры, так и во время охлаждения (отрицательное значение ТКС).

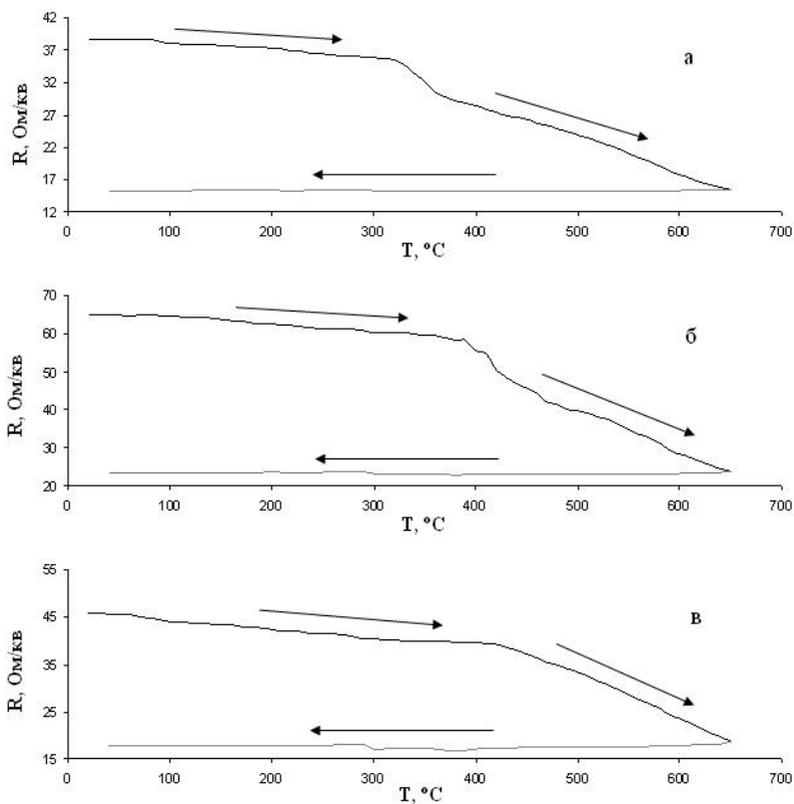


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления Al-Co-Cu при следующих скоростях нагрева: 4,5 °C/мин (а), 9 °C/мин (б), 18 °C/мин (в)

Тот факт, что у образцов наблюдается небольшое по сравнению с квазикристаллами значение электросопротивления, на наш взгляд, свидетельствует о том, что в их структуре наряду с аморфной и квазикристаллической фазами присутствует также металлическая фаза с положительным значением ТКС. При нагреве и охлаждении изменения сопротивления квазикристаллической и металлической фаз взаимно компенсируются. Ответственными за этот эффект может быть как кристаллизация аморфной фазы, так и увеличение

содержания металлической и квазикристаллической составляющей в образце. Изменение электрических свойств также обуславливается увеличением размеров структурных составляющих и достижением равновесного состояния.

### **Литература**

9. Векилов Ю.Х., Черников М.А. Квазикристаллы, УФН, 180:6, 2010. – С. 561–586.

10. Bashev V.F., Dotshenko F.F., Miroshnichenko I.S., Pasalsky V.H. Structure and electrical properties of Ag-W films in metastable states // The Physics of Metals and Metallography. – 1992. – Vol. 73, – No. 2. – Pp. 152–156.

11. Майсел Л., Гленг Р. Технология тонких пленок. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 1977. – 662 с.

## **STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF TERNARY QUASICRYSTALLINE SYSTEMS BASED ON Al-Cu, Al-Co**

**Gusevik P.S., Spiridonova I.M., Zinkovsky G.V., Ryabtsev S.I.**

O. Gonchar Dnipropetrovsk National University,  
Dnipropetrovsk, Ukraine

The structure and physical properties of ternary quasicrystalline systems was studied by X-ray and metallographic analysis, transmission and scanning electron microscopy, studies of the temperature dependence of the resistivity. The objects of the study were Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni alloys obtained by molding and ion-plasma sputtering. X-ray analysis of Al-Cu-Fe indicated that two phases exist in the structure: icosahedral quasicrystalline  $\psi$ -phase and cubic  $\beta$ -phase. Composition of metallic and quasicrystalline phases leads to compensation of the resistance thermal coefficient. The high films activation energy shows significant thermal stability.

## **ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ**

**В.В. Левданский<sup>1</sup>, И. Смолик<sup>2</sup>, В. Здимал<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова

НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь; [vlev5@yahoo.com](mailto:vlev5@yahoo.com)

<sup>2</sup> Институт химических процессов АН ЧР, г. Прага, Чехия

В работе теоретически исследуется влияние размерных эффектов на протекание физико-химических процессов на поверхности наноразмерных объектов (в частности, аэрозольных наночастиц, наноразмерных элементов каркаса высокопористого материала). Получено выражение для вероятности химической реакции при столкновении молекул газа-реагента с наночастицей, на поверхности которой адсорбированы молекулы другого реагирующего компонента. Обсуждается влияние размерных эффектов на инкорпорацию молекул (атомов) газа в наночастицу.

Физико-химические процессы, протекающие на поверхности наночастиц, играют важную роль как в атмосферных явлениях, так и в технологических процессах, связанных с получением и использованием различного рода наноструктурных систем. Примером таких систем могут служить высокопористые тела с наноразмерными элементами. На их базе можно создавать новые наноструктурированные системы, элементы сенсорной техники, ультратонкие фильтры и катализаторы и т. д. [1]. Это могут быть как высокопористые материалы на основе металлов [1], так и аэрогели, получаемые на основе оксидов ряда химических элементов [2, 3]. Размеры частиц, образующих каркас аэрогеля, могут находиться в нанометровой области, а удельная поверхность аэрогеля может превышать  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [2, 3]. Аэрогели могут

использоваться в различных областях современной технологии, например, в качестве катализатора [3].

Заметим, что процессы переноса в системах типа аэрогеля с физико-химическими превращениями на его внутренней поверхности могут описываться с помощью модели запыленного газа (dusty gas model). В отмеченной модели пористое тело с присутствующим в нем газом рассматривается как смесь газов, в которой молекулы одного из компонентов, моделирующие каркас пористого тела, являются неподвижными, а их размер намного больше размера реальных молекул. В [4] на основе отмеченной модели исследовано свободно-молекулярное течение газа в высокопористом теле при гетерогенной химической реакции на стенках пор. В отмеченной работе показано, что вероятность того, что вошедшая в плоский пористый слой молекула газа-реагента прореагирует в данном слое, зависит от толщины пористого слоя, длины свободного пробега молекул в нем и от вероятности химической реакции  $\gamma_r$  при столкновении молекул газа-реагента с частицами, моделирующими каркас пористого слоя. В [4] значение  $\gamma_r$  предполагалось величиной постоянной, не зависящей от размера частиц.

Величина  $\gamma_r$  зависит от типа гетерогенной химической реакции (которая может описываться механизмом Ленгмюра-Хиншельвуда либо Или-Ридела). Если частицы, моделирующие каркас пористого тела, имеют размеры порядка нанометров, на величину  $\gamma_r$  может влиять размер данных частиц. Это обусловлено влиянием размера наночастиц на кинетику адсорбции молекул реагирующего газа на поверхности частиц [5], а также на вероятность химической реакции при столкновении молекул реагирующих веществ [6]. При инкорпорации молекул (атомов) газа в наночастицы вероятность перехода молекул из адсорбированного состояния в абсорбированное также зависит от размера наночастиц [7].

Указанные выше размерные эффекты могут существенно влиять на протекание физико-химических процессов в

гетерогенных системах с наноразмерными объектами, в частности в аэрозольных системах с наночастицами, а также в высокопористых телах с образующими его каркас наноразмерными элементами. В работе теоретически исследуется влияние размерных эффектов на химическую реакцию на поверхности наночастицы, а также на инкорпорацию молекул (атомов) газа в наночастицу.

Рассмотрим химическую реакцию на поверхности сферической наночастицы, идущую по механизму Или–Ридела, согласно которым химическая реакция происходит в результате столкновения молекулы газа-реагента А с адсорбированной на поверхности наночастицы молекулой реагента В (адсорбция компонента В полагается квазиравновесной). При этом вероятность химической реакции при столкновении молекулы А с наночастицей  $\gamma_{\text{тр}}$  зависит от вероятности реакции при столкновении молекул А и В, а также от степени заполнения поверхности наночастицы адсорбированными молекулами компонента В ( $\theta_B$ ). Указанные величины зависят от размера наночастицы вследствие размерной зависимости энергии активации химической реакции [5], а также от константы Ленгмюра в выражении для  $\theta_B$  [6]. Величина  $\gamma_{\text{тр}}$  с учетом размерной зависимости отмеченных величин, а также коэффициента поверхностного натяжения и температуры плавления [8] при  $d/\delta \gg 1$ , где  $d$  – диаметр наночастицы и  $\delta$  – длина Толмена, в пренебрежении адсорбцией молекул компонента А и продукта реакции может быть записана в виде

$$\gamma_{\text{тр}} = \alpha_{\text{гто}} \exp\left(\frac{4E_{\text{гто}} \delta}{RTd}\right) \frac{P_B K_{B\text{гто}} \exp(-\xi)}{1 + P_B K_{B\text{гто}} \exp(-\xi)}. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha_{\text{гто}}$  – вероятность химической реакции при столкновении молекул А и В без учета размерного эффекта,  $E_{\text{гто}}$  – энергия активации химической реакции на поверхности массивного образца,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $P_B$  –

парциальное давление компонента В в газовой фазе,  $K_{B\infty}$  – константа Ленгмюра при адсорбции молекул компонента В на поверхности массивного образца, а  $\xi$  имеет вид

$$\xi = \frac{4\sigma_{\infty}V_m}{dRT} \left( 1 - \frac{4\delta}{d} \right), \quad (2)$$

где  $\sigma_{\infty}$  – коэффициент поверхностного натяжения для массивного образца,  $V_m$  – молярный объем вещества наночастицы.

На рис. 1 приведена зависимость безразмерной величины  $\gamma^* = \gamma_{гр}/\gamma_{гр\infty}$ , где  $\gamma_{гр\infty}$  – величина  $\gamma_{гр}$  при  $d \rightarrow \infty$ , от безразмерного диаметра наночастицы  $d^* = d/\delta$  при различных значениях параметра  $\psi = E_{гр\infty}/RT$  для случая близкой к единице степени заполнения поверхности наночастицы адсорбированными молекулами компонента В. Из рисунка видно, что значение  $\gamma^*$  возрастает с уменьшением  $d^*$  и увеличением  $\psi$ .

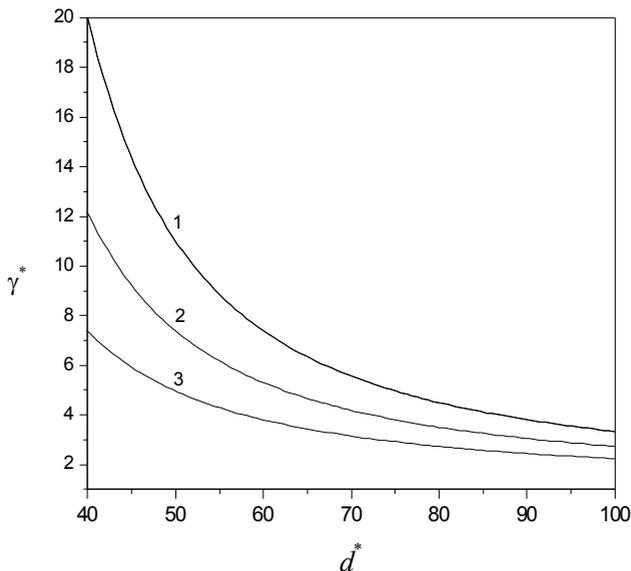


Рис. Зависимость  $\gamma^*$  от  $d^*$ ; 1 –  $\psi=30$ , 2 –  $\psi=25$ , 3 –  $\psi=20$

Размер наночастицы влияет также на инкорпорацию в нее молекул (атомов) газа. Из выражения для вероятности инкорпорации в наночастицу падающих на ее поверхность молекул (атомов) газа  $\gamma_{\text{inc}}$  следует, что значение  $\gamma_{\text{inc}}$  зависит от соотношения констант скоростей абсорбции ( $k_{\text{abs}}$ ) и десорбции ( $k_{\text{des}}$ ), при этом с уменьшением размера наночастицы величина  $\gamma_{\text{inc}}$  возрастает в случае  $k_{\text{abs}}/k_{\text{des}} \ll 1$  и убывает при  $k_{\text{abs}}/k_{\text{des}} \gg 1$ .

Таким образом, в работе теоретически исследованы вопросы влияния размера наночастицы на химическую реакцию на ее поверхности, а также на инкорпорацию молекул газа в наночастицу. Полученные результаты могут быть использованы для оценки влияния размерных эффектов на физико-химические процессы, протекающие как в аэрозольных системах с наночастицами, так и в высокопористых структурах с наноразмерными элементами.

*Работа частично поддержана GAAVCR (проект IAA200760905) и БРФФИ (проект T12K-018).*

## **Литература**

12. Перекрестов В.И. Получение высокопористых структур металлов в условиях стационарной неравновесной конденсации // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып. 19. С. 41–46.
13. Смирнов Б.М. Аэрогели // УФН. 1987. Т. 152, вып. 2. С. 133–157.
14. Бедило А.Ф., Ильина Е.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А. Нанокристаллические аэрогели оксидов металлов как деструктивные сорбенты и катализаторы // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19, вып. 1. С. 31–38.
15. Левданский В.В., Лейцина В.Г., Павлюкевич Н.В. К кинетической теории переноса при гетерогенной химической реакции в высокодисперсных пористых телах // ИФЖ. 1975. Т. 28, № 4. С. 657–660.

16. Lu H.M. and Meng X.K. Theoretical model to calculate catalytic activation energies of platinum nanoparticles of different sizes and shapes // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 1534–1538.

17. Murzin D.Yu. Thermodynamic analysis of nanoparticle size effect on catalytic kinetics // Chem. Eng. Sci. 2009. Vol. 64. P. 1046–1052.

18. Левданский В.В., Смолик И., Моравец П. Влияние размерных эффектов на абсорбцию газа наночастицами // ИФЖ. 2008. Т. 8, № 5. С. 944–947.

19. Рехвиашвили С.Ш., Киштикova Е.В. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 10. С. 50–55.

## **FEATURES OF PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES ON SURFACE OF NANOSCALE OBJECTS**

**<sup>1</sup>Levdansky V.V., <sup>2</sup>Smolik J., <sup>2</sup>Zdimal V.**

<sup>1</sup>A.V. Luikov Institute of Heat and Mass Transfer,  
NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, v.v.i.,  
Prague, Czech Republic

The influence of size effects on physical-chemical processes occurring on the surface of nanoscale objects (in particular, aerosol nanoparticles, nanoscale particles modeling the skeleton of the highly porous substance) is studied theoretically. The equation for the probability of a chemical reaction in the collision of the reagent gas molecules with the nanoparticle with adsorbed on its surface molecules of another reagent is given. The influence of size effects on the incorporation of gas molecules (atoms) into the nanoparticle is discussed.

## О СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ

**М.К. Мырзахмет, А.М. Абдрахман**

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,  
г. Астана, Казахстан; [myrzakhmet\\_mk@enu.kz](mailto:myrzakhmet_mk@enu.kz)

Методом функционала плотности выполнена оптимизация геометрии кремниевых фуллереноподобных молекул. Степень стабильности растет с размером молекулы. Наиболее стабильными являются молекулы  $\text{CaSi}_{20}$  и  $\text{Si}_{22}$ . Обращается внимание на то, что сферичность молекул не соблюдается. Однако введение атома переходного металла внутрь кластера приводит к большей сферичности. Для молекул  $\text{Si}_{28}$ ,  $\text{Si}_{30}$ ,  $\text{Si}_{36}$ ,  $\text{Si}_{50}$ ,  $\text{Si}_{60}$ ,  $\text{CaSi}_{24}$ ,  $\text{CaSi}_{28}$ ,  $\text{CaSi}_{30}$  оптимальная структура не обнаружена: данные молекулы нестабильны.

Одним из перспективных материалов для нанoeлектроники являются фуллерены [1]. После открытия фуллерена  $\text{C}_{60}$  в 1985 г. [2] было предположено, что элементы, такие как кремний и германий, также могут образовывать энергетически устойчивые сферические структуры.

Кремниевые фуллереноподобные молекулы в последние годы исследованы многими авторами (см., например, ссылки в [3, 4]). В [5] сообщили о синтезе устойчивых молекул из 12 и 18 атомов кремния с замкнутой структурой. Стабилизации кремниевых наноструктур удалось добиться путем помещения внутрь сфероидальной наночастицы атома переходного металла. Структура полученных кластеров представляла собой шестиугольную призму или икосаэдр в случае кластера  $\text{MeSi}_{12}$ , в случае кластера  $\text{Me}_2\text{Si}_{18}$  – две шестиугольные призмы с общим основанием.

В настоящее время уже получены устойчивые модификации некоторых кремниевых кластеров [5–7], а также фуллереноподобные структуры [8–10], кремниевые нанотрубки [11, 12] и однослойные пленки силицена [13]. В [14] представлены результаты оптимизации атомной структуры и расчета электронной структуры кластеров  $\text{Si}_{20}$ ,  $\text{Si}_{20}^-$ ,  $\text{NaSi}_{20}$  и  $\text{KSi}_{20}$ . Устойчивая фуллереноподобная структура для системы из 20 атомов кремния невозможна для кремниевого кластера  $\text{Si}_{20}$ , но достигается путем стабилизации кремниевого додекаэдра атомами щелочных металлов (Na или K).

Теоретические исследования молекул  $\text{Si}_N$  в диапазоне размеров  $N = 25\text{--}40$  показали, что для больших молекул за  $N = 29$  сферическая структура стабильнее удлинённой. В [3] исследованы молекулы кремния  $\text{Si}_{30}\text{--}\text{Si}_{38}$ . За исключением  $\text{Si}_{30}$  фуллереноподобные молекулы показали наименьшую энергию.

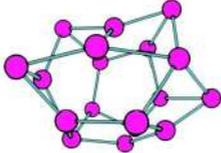
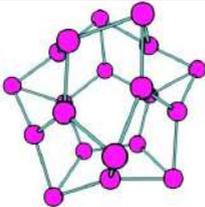
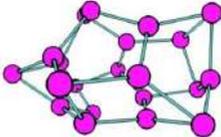
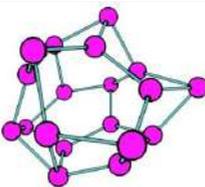
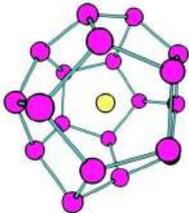
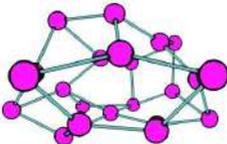
Нами была проведена оптимизация геометрической конфигурации ряда молекул кремния со структурой, подобной углеродным фуллеренам.

Нами использован программный пакет «Природа» [15], представляющий собой экономную вычислительную схему, подходящую для расчета энергии и ее первых и вторых производных по координатам ядер для молекулярных систем среднего размера (до 100–200 атомов) методом функционала плотности.

В таблице представлены геометрические структуры оптимизированных методом DFT некоторых кремниевых фуллеренов, и отражены результаты квантово-химических расчетов энергетических параметров исследуемых структур.

Выполненные расчеты по оптимизации атомной структуры кремниевых фуллереноподобных молекул и определению квантово-энергетических параметров позволяют сделать следующие указанные ниже выводы.

**Результаты кваново-химических расчетов  
энергетических параметров оптимизированных  
кремниевых фуллереноподобных молекул**

Молекула	Структура	Энергия связи, а. е.
Si <sub>18</sub>		-5208.63589201
Si <sub>20</sub>		-5498.0224591
Si <sub>21</sub>		-5787.38850045
Si <sub>19</sub>		-6464.76797182
CaSi <sub>20</sub>		-6076.75806965
Si <sub>22</sub>		-6366.13234511

Степень стабильности повышается с ростом молекулы. Наиболее стабильными являются молекулы  $\text{CaSi}_{20}$  и  $\text{Si}_{22}$ . Следует отметить, что сферичность молекул не соблюдается. Однако введение атома переходного металла внутрь кластера приводит к большей сферичности.

Для молекул  $\text{Si}_{28}$ ,  $\text{Si}_{30}$ ,  $\text{Si}_{36}$ ,  $\text{Si}_{50}$ ,  $\text{Si}_{60}$ ,  $\text{CaSi}_{24}$ ,  $\text{CaSi}_{28}$ ,  $\text{CaSi}_{30}$  оптимальная структура не обнаружена. Эти молекулы нестабильны.

### Литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // Успехи физич. наук. 1998. Т. 168, № 3. С. 331–342.
3. Yoo S., Shao N. and Zeng X.C. Reexamine structures and relative stability of medium-sized silicon clusters: Lowlying endohedral fullerene-like clusters  $\text{Si}_{30}$ - $\text{Si}_{38}$  // Physics Letters A. 2009. Vol. 373, № 41. P. 3757–3760.
4. Huira H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, № 9. P. 1733–1736.
5. Hoffmann M.A., Wrigge G., Issendorff B.V., Müller J., Ganteför G., Haberland H. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of  $\text{Si}_4^-$  to  $\text{Si}_{1000}^-$  // Eur. Phys. J. D. 2001. Vol. 16, № 1–3. P. 9–11.
6. Beck T.L., Berry R.S. The interplay of structure and dynamics in the melting of small clusters // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 88, № 6. P. 3910–3922.
7. Sugano S. Microcluster Physics. Berlin: Springer, 1991. –375 p.
8. Kumar V. Novel caged clusters of silicon: Fullerenes, Frank–Kasper polyhedron and cubic // Bull. Mater. Sci. 2003. Vol. 26, № 1. P. 109–114.
9. Pei Y., Gao Yi, Zeng X.C. Exohedral silicon fullerenes:  $\text{SiNpT}/2$   $20 \leq N \leq 60$  // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, №4. P. 044704.

10. Gao Yi.,  $M_4Si_{28}$  ( $M = Al, Ga$ ): Metal-encapsulated tetrahedral silicon fullerene // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123, № 20. P. 204325.
11. Park M.-H., Kim M.G., Joo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Yi, Cho J. Silicon nanotube battery anodes // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 11. P. 3844–3847.
12. Мазуренко Е.А., Дорошенко М.Н., Герасимчук А.И. Синтез, свойства и моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок // *Украинский химический журнал.* 2008. Т. 74, № 11. С. 3–15.
13. Powell D., Silicene: It could be the new graphen // *Science News.* 2011. Vol. 179, № 9. P. 14.
14. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Атомная и электронная структура кремниевых и кремний-металлических наночастиц  $Si_{20}, Si_{20}^+, NaSi_{20}$  и  $KSi_{20}$  // *Физика и техника полупроводников.* 2006. Том 40, вып. 12. С. 1457–1462.
15. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 281. P. 151–156.

## ON STABILITY OF SILICON FULLERENLIKE MOLECULES

**Myrzakhmet M.K., Abdrakhman A.M.**

Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

The calculations to optimize the silicon fullerene molecules structure are performed by density functional theory. The degree of stability increases with the molecule size. The most stable molecules are  $CaSi_{20}$  and  $Si_{22}$ . The sphericity of the molecules is not observed. However, the incorporation of transition metal atom into the cluster leads to higher sphericity. For molecules of  $Si_{28}$ ,  $Si_{30}$ ,  $Si_{36}$ ,  $Si_{50}$ ,  $Si_{60}$ ,  $CaSi_{24}$ ,  $CaSi_{28}$ ,  $CaSi_{30}$  optimal structure is not found.

## **EFFECT SYNTHESIS PRESSURE AND TEMPERATURE OF GALLIUM NITRIDE NANOWIRES ON THEIR PROPERTIES**

**M. Danilyuk<sup>1</sup>, A. Messanvi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
Minsk, Belarus; [maxim\\_danilyk@mail.ru](mailto:maxim_danilyk@mail.ru)

<sup>2</sup> Institute National des Sciences Appliquées de Rennes, Rennes,  
France; [messangvia@insa.com](mailto:messangvia@insa.com)

Aim of project was to perform the synthesis of GaN nanowires using a Low Pressure Chemical Vapor Deposition system. The nanowires were grown via a catalyst-assisted reaction based on the Vapor-Liquid-Solid mechanism. The influences of catalyst, temperature and pressure on the growth of GaN nanowires were explored. The results showed that both temperature and pressure impacted the dimensionality of the nanowires. Optimal results were obtained at a temperature of 750 °C and a pressure of 400 to 500 mTorr.

The race to miniaturize electronic devices is ongoing and is expected soon to reach the limits of current microfabrication techniques. Indeed, the cost of advanced lithographic tools and processes is rising dramatically. Therefore, new concepts are investigated in order to pursue the trend of miniaturization. For instance, molecular or spin based devices are explored to replace conventional transistors.

Among the various kind of nanowire systems investigated today, Gallium Nitride (GaN) nanowires are of particular interest because this III-V semiconductor has already showed interesting properties in bulk form. GaN is well-known for its resistance to temperature, strain and high electric fields. As a result it is a material of choice for high power/high temperature applications. In addition to, the optical properties of GaN are useful for optoelectronic device operating at ultraviolet and blue wavelengths [1].

The growth parameter to be varied was the temperature. The following experiments were performed with nickel as the catalyst as successful growth of nanowires was obtained with this metal. Temperature is a very important parameter to tune in nanowire growth as changes of a few tens of degrees have been reported to produce nanowires with very different morphologies. In our case, four temperatures were tested: 700 °C, 750 °C, 800 °C, and 850 °C [2].

Optical properties of the GaN nanowires were assessed using photoluminescence. Intentional or unintentional doping is revealed by luminescence experiments as defect or introduced impurities have radiative transitions within the bandgap of GaN. Unstrained GaN has a direct bandgap energy of 3.50 eV at low temperature and 3.44 eV at room temperature. A typical room temperature PL spectrum of a GaN sample is characterized by a near band-edge emission between 3.4 eV and 3.5 eV which is the consequence of free and bound excitonic transitions [3].

The PL spectra of the GaN nanowires were obtained under excitation at 260 nm. A monochromator was used to filter the light emitted by a lamp in order to produce the desired wavelength. The measurement was performed at room temperature and the optical response was recorded from 280 nm to 500 nm. Fig. 1 shows the PL spectrum obtained for GaN nanowires at different temperatures. For each temperature, the spectrum is characterized by two main peaks: an intense and broad peak which corresponds to the near band-edge emission and a much weaker peak centered around 300 nm. Influence of the growth temperature on the PL spectrum of the GaN nanowires is clearly visible. As the temperature increases from 700 °C to 800 °C, the emission peak becomes broader: peak fitting rises from 65 nm at 700 °C to 200 nm at 800 °C. Moreover, at 800 °C, the near band-edge emission seems to result from the overlapping of multiple peaks centered at 407, 425 and 440 nm. A red-shift of the emission peak can also be observed with increasing temperatures from 390 nm at 700 °C to 425 nm at 800 °C. The near-band-edge peak normally located

around 360 nm for GaN material is shifted towards red wavelengths for our GaN nanowires by more than 30 nm. Previous comparisons between luminescence from GaN bulk and nanowires have shown that emission from nanowires is usually broader and red-shifted due to strain as well as surface and impurity states [4, 5]. Therefore, the decrease in peak broadening seems to indicate that the structures grown at lower temperatures exhibit a lower density of defects than those grown at higher temperatures. Correlation between the previous observations and the nanowire morphology shows that the stacked-cone nanowires grown at 800°C have a quite broad luminescent peak whereas the very thin nanowires grown at 700°C exhibit a narrower emission peak; however the peak intensity in the latter case is reduced by one third.

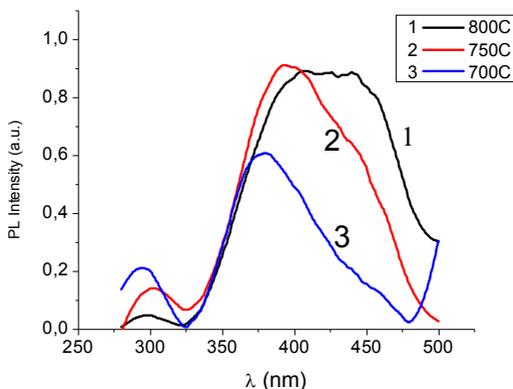


Fig. 1. PL spectra of GaN nanowires synthesized at different temperatures

For nanowires grown under various pressure conditions, the PL spectra exhibit a more consistent shape. This is in agreement with the observed morphology of the wires. The PL spectra present a near band-edge emission around 390–395 nm and a UV-emission centered at 300 nm. We can observe an increase in the peak intensity and width when the pressure increases from 400 mTorr to 600 mTorr: the tops of the fitted peaks goes from 115 nm at

400 mTorr to 158 nm at 600 mTorr. The broadest emissions are obtained at 250 and 600 mTorr. This seems to confirm that rough surface nanowires induce peak broadening as they incorporate a higher amount of defects than smooth and thin nanowires (fig. 2).

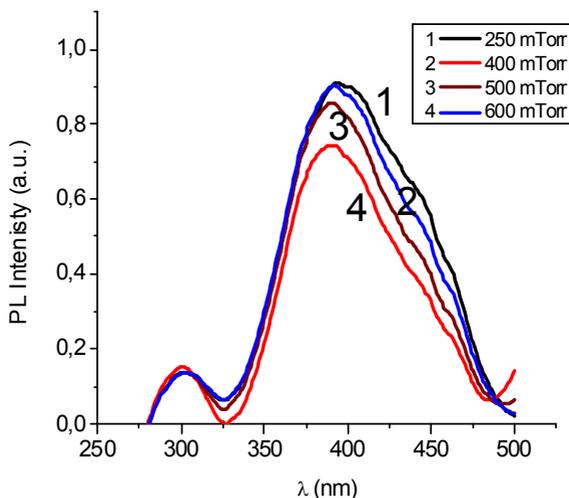


Fig. 2. PL spectra of GaN nanowires synthesized at different pressures

These results indicate that the optical quality of 1-D GaN nanostructures can be improved by controlling their dimensions and their diameter in particular. In our case, the lowest growth temperatures (700–750 °C) at which thin nanowires have been produced gave the best optical results. PL spectra at these temperatures exhibited narrower emission peak and a reduced red-shift. However it can be observed that the decrease in peak broadening is also associated with a reduction in peak intensity. The conclusions drawn from these photoluminescence measurements are expected to be confirmed with further experiments including electrical measurements and Raman spectroscopy. At these pressures, nanowires with stacked cone features were observed.

In summary, the outcome of this work was the successful synthesis of GaN nanowires on silicon substrates in a Low Pressure CVD system. The growth process followed the VLS mechanism with nickel as the metal catalyst. SEM characterization showed that nanowires with the highest aspect ratio were obtained at a temperature of 750 °C and a pressure of 400 to 500 mTorr. For these conditions nanowires exhibited an average diameter of 18 to 26 nm and a density superior to 10 nanowires/ $\mu\text{m}^2$ . These results are perfectly in match with that of the literature as diameters ranging from 10 to 60 nm are commonly reported. Photoluminescence measurements performed on the nanowires showed that the optical response could be correlated to the dimensionality of the structures.

### References:

1. He M.Q., Zhou P.Z., Mohammad S.N., Harris G.L., Halpern J.B., Jacobs R., Sarney W.L. and Salamanca-Riba L. Growth of GaN nanowires by direct reaction of Ga with  $\text{NH}_3$  // Journal of Crystal Growth. 2001. Vol. 231. P. 357–365.

2. Bae S.Y., Seo H.W., Han D.S., Park M.S., Jang W.S., Na C.W., Park J. and Park C.S. Synthesis of gallium nitride nanowires with uniform 001 growth direction // Journal of Crystal Growth. 2003. Vol. 258. P. 296–301.

3. Cai X.M., Djuricic A.B., Xie M.H., Chiu C.S. and Gwo S. Growth mechanism of stacked-cone and smooth-surface GaN nanowires // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. P.183103.

4. Biswas S., Kar S., Ghoshal T., Ashok V.D., Chakrabarti S. and Chaudhuri S. Fabrication of GaN nanowires and nanoribbons by a catalyst assisted vapor–liquid–solid process. // Materials Research Bulletin. 2007. Vol. 42. P. 428–436.

5. Monemar B. III-V nitrides – important future electronic materials // Journal of Materials Science-Materials in Electronics. 1999. Vol. 10. P. 227–254.

## **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НАНОШНУРОВ НИТРИДА ГАЛЛИЯ НА ИХ СВОЙСТВА.**

<sup>1</sup>Данилюк М.А., <sup>2</sup>Messanvi A.

<sup>1</sup> Белорусский Государственный Университет Информатики и Радиоэлектроники, Минск, Беларусь; [maxim\\_danilyk@mail.ru](mailto:maxim_danilyk@mail.ru)

<sup>2</sup> Institute National des Sciences Appliquées de Rennes, Rennes, France, [messangvia@insa.com](mailto:messangvia@insa.com)

Исследованы особенности формирования нанOSHнуров нитрида галлия методом CVD. Установлены закономерности влияния температуры и давления газа на плотность и структуру нанOSHнуров, а также спектр фотолюминесценции. Исследование спектра фотолюминесценции в зависимости от температуры и давления формирования нанOSHнуров нитрида галлия показало, что максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается при температуре формирования 750 °С (пик соответствует длине волны 376 нм).

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ КОБАЛЬТА В МАГНИТНОЙ ОБОЛОЧКЕ В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ**

**А.В. Андреевко, А.Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники,  
г. Минск, Беларусь; [andreyenka@nano-center.org](mailto:andreyenka@nano-center.org)

В работе проведены расчеты 3-D намагниченности сферических наночастиц, покрытых оболочкой из магнитного материала, с учетом магнитной анизотропии в среде пакета микромагнитного моделирования Nmag. В результате проведенных расчетов получены распределение намагниченности, полные энергии и спектры магнитного резонанса наночастиц кобальта, пермаллоя, а также частиц кобальта, покрытых оболочкой из пермаллоя.

### **Введение**

Интерес к системам взаимодействующих магнитных наночастиц обусловлен как потенциальными возможностями их применения в нанoeлектронике, медицине и других областях, так и их необычными физическими свойствами. Важным случаем является ансамбль слабо взаимодействующих однодоменных наночастиц, каждая из которых характеризуется определенной величиной и направлением намагниченности. Направление намагниченности отдельной наночастицы задается результирующим полем, которое включает в себя вклады, как обусловленные анизотропией и размагничивающим полем самой наночастицы, так и взаимодействием ее с окружением. Особый интерес вызывают резонансные свойства ансамблей слабо взаимодействующих однодоменных наночастиц, которые

является предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1, 2].

### **Цель работы**

Целью работы является моделирование ферромагнитного резонанса (ФМР), расчетов 3-D намагниченности сферических наночастиц, покрытых оболочкой из другого магнитного материала, с учетом магнитной анизотропии в среде пакета микромагнитного моделирования Nmag [3].

### **Методика моделирования**

Моделирование проводилось в пакете микромагнитного моделирования Nmag. В этом пакете изменение намагниченности системы описывается с помощью нелинейного уравнения движения Ландау – Лифшица – Гильберта (Landau – Lifshitz – Gilbert equation (“LLG”)) :

$$\frac{dM}{dt} = -|\gamma|M \times H_{eff} + \frac{\alpha}{M_s} \left( M \times \frac{dM}{dt} \right),$$

где  $M$  – намагниченность,  $H_{eff}$  – эффективное поле,  $\alpha$  – коэффициент затухания,  $\gamma$  – гиромагнитный коэффициент Гильберта,  $M_s$  – намагниченность насыщения.

В среде микромагнитного моделирования Nmag была создана модель и проведены расчеты магнитного состояния наночастицы.

В созданной модели предполагалось, что «постоянное» магнитное поле приложено вдоль оси  $y$  и увеличивается со временем по квадратичному закону. Переменное магнитное поле, которое описывается тригонометрической функцией  $\sin$  с частотой  $\omega = 100/2\pi \approx 16$  ГГц ( $\nu = 100$  ГГц), направлено вдоль оси  $x$ . Величина «постоянного» магнитного поля достигает величины  $10^6$  А/м, а амплитуда переменного поля равна  $10^4$  А/м.

В модели использованы магнитные материалы с параметрами пермаллоя и кобальта. Магнитные свойства пермаллоя: намагниченность насыщения  $1400 \cdot 10^3$  А/м, обменное взаимодействие  $13.0 \cdot 10^{-12}$  Дж/м. Магнитные свойства кобальта: намагниченность насыщения  $860 \cdot 10^3$  А/м, обменное

взаимодействие  $30.0 \cdot 10^{-12}$  Дж/м, константа магнитной анизотропии  $520 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>.

Моделируемая наночастица представляла собой ядро с параметрами кобальта в магнитной оболочке с параметрами пермаллоя (рис. 1), диаметр ядра 4 нм, диаметр частицы 6 нм. Период времени моделирования состояния частицы с 0 сек до  $10^{-8}$  сек, шаг  $10^{-12}$  сек. Коэффициент затухания  $2 \cdot 10^{-2}$ .

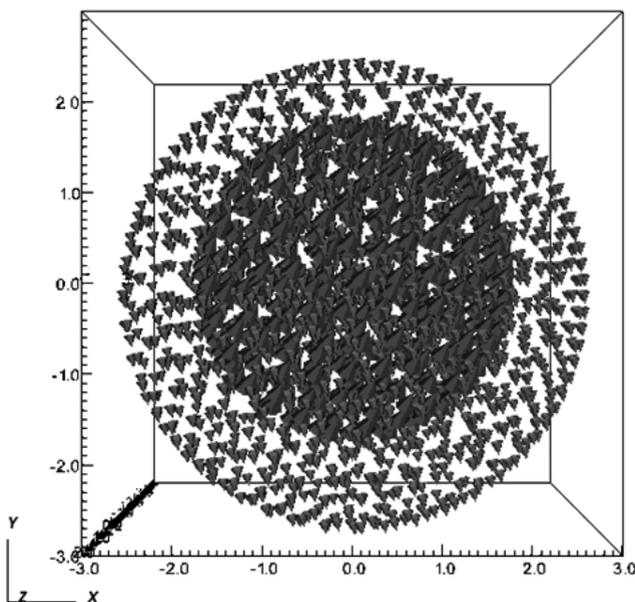


Рис.1. Моделируемая кобальтовая наночастица, покрытая оболочкой из пермаллоя

### Результаты моделирования

В результате проведенных расчетов получены распределение намагниченности, полные энергии и спектры магнитного резонанса наночастиц кобальта, пермаллоя, а также частиц кобальта, покрытых оболочкой из пермаллоя. На рис. 2 показана компонента вектора намагниченности  $M_y$  частицы

кобальта диаметром 4 нм. Направление анизотропии кобальта 001. На графике наблюдается резонансное усиление колебаний компоненты вектора намагниченности.

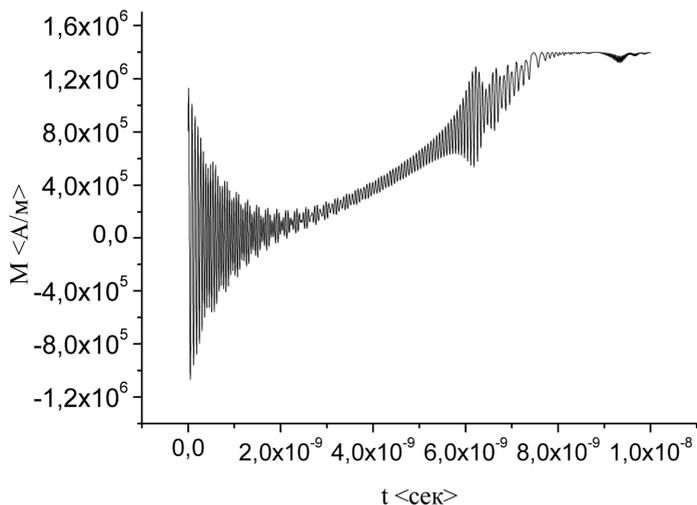


Рис. 2. Намагниченность кобальтовой частицы без оболочки

Компонента вектора намагниченности  $M_Y$  частицы кобальта с направлением анизотропии 001, покрытая оболочкой из пермаллоя показывает более интенсивные осцилляции с большей амплитудой (рис. 3.) в сравнении с частицей, непокрытой оболочкой (рис. 2).

На рис. 4 представлен график компоненты вектора намагниченности  $M_Y$  пермаллоевой оболочки. Колебания намагниченности оболочки носят затухающий характер (рис. 3).

### **Заключение**

В результате проведенных исследований установлено, что отдельная наночастица в переменном и постоянном полях испытывает магнитный резонанс, состоящий в усилении осцилляций намагниченности, выявлены характерные рефлекс

ФМР для одной наночастицы по двум направлениям, а также изменение намагниченности вдоль направления постоянного поля.

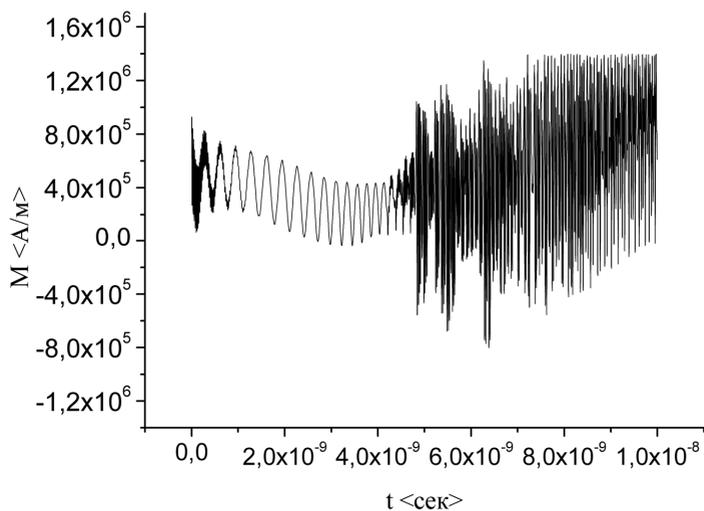


Рис. 3. Намагниченность кобальтового ядра наночастицы

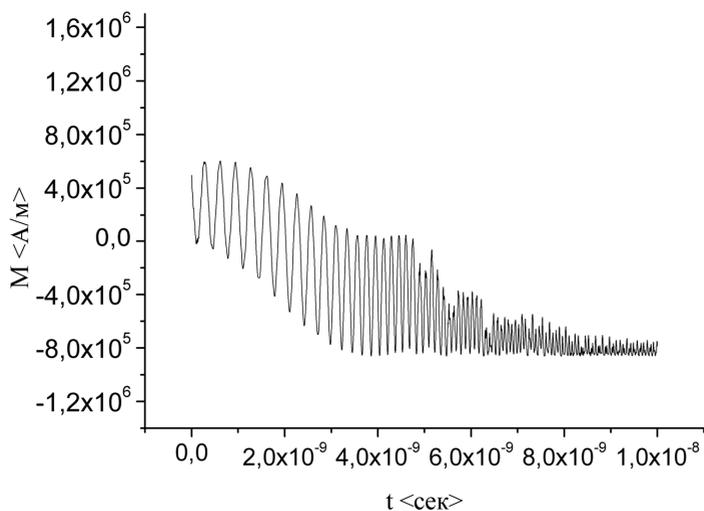


Рис. 4. Намагниченность пермаллоевой оболочки

Установлено влияние анизотропии материала наночастиц кобальта диаметром 4 нм на, которое заключается в наличии резонансных откликов в конфигурации, когда вектор магнитной анизотропии перпендикулярен вектору внешнего магнитного поля, а в случае сонаправленности векторов постоянного магнитного поля и магнитной анизотропии, резонансные отклики отсутствуют.

Установлено усиление ФМР кобальтового ядра наночастицы за счет влияния пермаллоевой оболочки.

### **Литература**

20. Jonsson P.E. Superparamagnetism and spin glass dynamics of interacting magnetic nanoparticle systems // *Adv. Chem. Phys.* 2004. Vol. 128. P. 191–248.

21. Petravic O., Chen X., Bedanta S., Kleemann W., Sa-Hoo S., Cardoso S. and Freitas P.P. Collective states of interacting ferromagnetic nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 300. P. 192–197.

22. Nmag – a micromagnetic simulation environment, <http://nmag.soton.ac.uk/nmag/index.html>

## **SIMULATION OF MAGNETIZATION OF COBALT NANOPARTICLES IN THE MAGNETIC SHELL IN AN ALTERNATING FIELD**

**Andreyenka A.V., Danilyuk A.L.**

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
Minsk, Belarus

The calculations of 3-D magnetization of the spherical nanoparticles coated by magnetic material, were performed taking into account the magnetic anisotropy in the environment of the micromagnetic simulation Nmag. As a result of the calculations the distribution of magnetization, full of energy and magnetic resonance spectra of cobalt nanoparticles, permalloy and cobalt particles coated from permalloy are obtained.

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С  
НИЗКИМ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЕМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ  $H_2$   
И  $CO$  НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  $\gamma-Al_2O_3$**

**О.Г. Реутская**

Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Республика Беларусь; [oreutskaya@gmail.com](mailto:oreutskaya@gmail.com)

Представлены результаты измерения характеристик полупроводниковых газовых сенсоров с низким потреблением мощности при воздействии  $H_2$  и  $CO$  с концентрацией 0,0001 %. Улучшение характеристик связано с применением в качестве подложки сенсоров наноструктурированного оксида алюминия и чувствительного слоя оксидов галлия и индия, полученных золь-гель способом.

Интенсивная промышленная деятельность, бесконтрольные выбросы и утечки вредных веществ в атмосферу привели к опасному уровню нагрузки на окружающую среду, создали реальную угрозу здоровью населения и нанесли невосполнимый ущерб природным ресурсам. Поэтому в странах с развитой промышленностью выделяются значительные средства на создание газоаналитических приборов и систем экологического мониторинга (например, английская фирма «City Technology» и японская фирма «Figaro Inc» [1]). Основу таких информационных систем должна составлять широкая номенклатура газовых сенсоров технологически совместимых с микроэлектронными технологиями.

Применение газовых микроэлектронных сенсоров предъявляет высокие требования к эффективности их работы, что обеспечивает высокую конкурентоспособность сенсоров на

рынке. Одной из важнейших характеристик сенсоров является высокая чувствительность и низкое энергопотребление.

Принцип действия металлооксидного полупроводникового сенсора основан на изменении проводимости газочувствительного слоя при хемосорбции на его поверхности различных газов [2].

Оксид углерода и водород способны адсорбироваться как на поверхности, занятой кислородом, так и на поверхности, занятой гидроксильными группами. Однако анализ показывает, что в независимости от того, по какому механизму протекает данная реакция, происходит выделение свободных электронов и увеличение проводимости [3].

Рабочая температура полупроводникового газового сенсора находится в диапазоне 200–500 °С в зависимости от типа детектированного газа. Мощность потребления полупроводниковых газовых одноэлектродных сенсоров типа «пеллистор» для достижения указанной выше температуры составляет 100–200 мВт. Для снижения мощности полупроводниковых сенсоров в качестве подложки используют наноструктурированный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  или тонкую мембрану на основе  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  [4].

Одним из наиболее перспективных путей улучшения чувствительности газовых сенсоров является увеличение эффективной поверхности активного газочувствительного слоя. Практически чувствительность пропорциональна отношению поверхности газочувствительного слоя к ее объему. Альтернативными путями увеличения эффективной поверхности активного слоя являются также применение нанопорошков, использование специальных методов структурирования поверхности, а также пористых материалов в качестве основы для нанесения активных слоев.

Нами была разработана конструкция и технология полупроводникового газового сенсора с низким энергопотреблением на подложке из наноструктурированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и с газочувствительными слоями, изготовленными золь-

гель методом, что обеспечивает высокую чувствительность к воздействию газов CO и H<sub>2</sub>.

Полупроводниковый сенсор представляет собой изолирующую подложку из наноструктурированного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 60 мкм, на одной стороне которой расположен нагреватель из платины толщиной 0,6 мкм, на обратной стороне – измерительные электроды, на которых нанесен газочувствительный слой (для CO – SnO<sub>2</sub>+Pt, для H<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>+Pd).

Совместное использование таких технологических процессов, как магнетронное напыление платины, ее ионно-лучевое травление, двухсторонняя фотолитография, профилированное травление  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложки для создания сквозных отверстий, разварка Pt-провода расщепленным электродом, позволяет создать кристаллы размером 1,35×1,35×0,06 мм и снизить энергопотребление газового сенсора до 60 мВт и менее.

В настоящей работе представлены также результаты измерений выходных характеристик газовых сенсоров при воздействии газов CO и H<sub>2</sub> с концентрацией 0,0001 %. На рис. 1 приведена вольт-амперная характеристика (ВАХ) газового сенсора с подложкой из наноструктурированного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нагревателем из Pt для детектирования газов H<sub>2</sub> и CO.

Нелинейность ВАХ объясняется особенностями поведения температурного коэффициента для Pt толщиной 0,6 мкм в диапазоне рабочих температур, при которых проводятся измерения чувствительности сенсора к газам H<sub>2</sub> и CO. Чувствительность газового сенсора рассчитывается по формуле

$$S = \frac{R_o - R_z}{R_o},$$

где S – чувствительность газового сенсора; R<sub>г</sub> – сопротивление сенсора при воздействии на него газов (H<sub>2</sub> или CO); R<sub>0</sub> – сопротивление сенсора при работе на воздухе без воздействия газов (H<sub>2</sub> или CO).

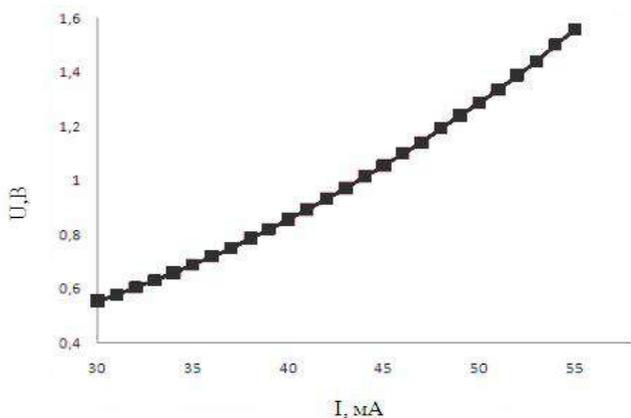


Рис. 1. ВАХ газового сенсора, сформированного на подложке из наноструктурированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и нагревателем из Pt (толщина Pt-нагревателя  $h = 0,6$  мкм)

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерения сопротивления газочувствительного слоя при воздействии на сенсор газов  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  с концентрацией 0,0001 % соответственно.

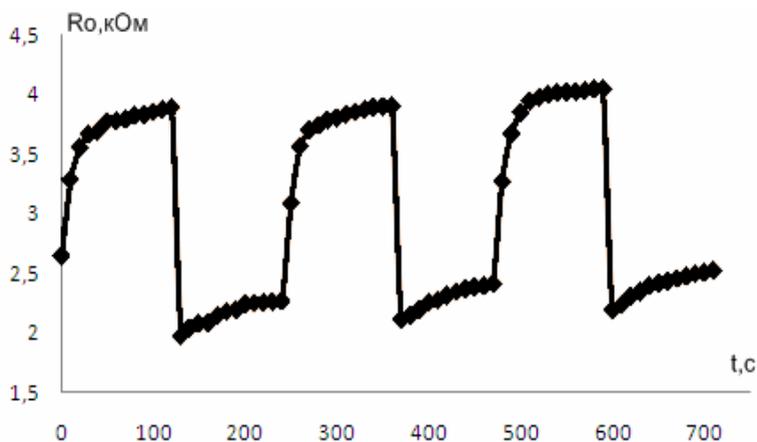


Рис. 2. Зависимость сопротивления газочувствительного слоя от времени при воздействии  $\text{H}_2$  с концентрацией 0,0001 % при мощности нагревателя сенсора 60 мВт

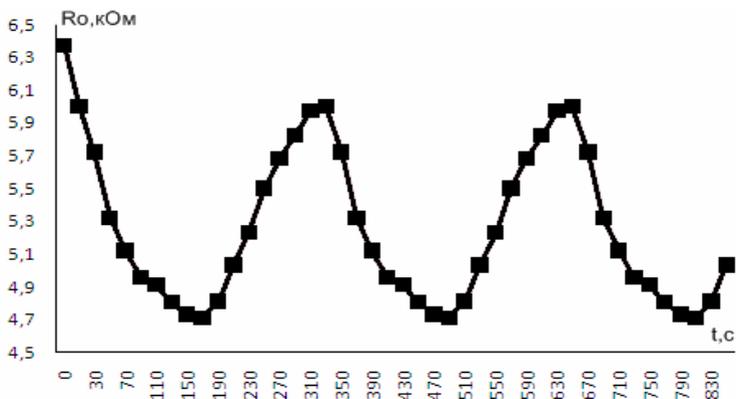


Рис. 3. Зависимость сопротивления газочувствительного слоя от времени при воздействии CO с концентрацией 0,0001 % при мощности нагревателя сенсора 60 мВт.

Следует отметить, что сигнал, полученный в результате измерений, закономерен и повторяется с постоянной частотой.

Разработанная конструкция сенсора на базе наноструктурированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с использованием таких процессов, как двухсторонняя фотолитография, профилированное травление  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -подложки для создания сквозных отверстий, нанесение слоев Pt (0,6 мкм) позволила получить низкое энергопотребление с чувствительностью 45 % для  $\text{H}_2$  и 20 % для CO в нормальных условиях при воздействии исследуемых газов с концентрацией 0,0001 %. Полученные результаты могут быть использованы при создании конструкции и технологии газовой микросистемы для анализа многокомпонентных газовых сред в системах мониторинга окружающей среды и контроля рабочей среды промышленных предприятий.

### Литература

1. Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых

примесей в воздушной среде // Рос. хим. журнал. 2008. Т. 52, № 2. С. 113–121.

2. Ташкинов А.А., Шавшуков В.Е. Прогнозирование эффективных теплофизических характеристик пироуглеродных матриц // Математическое моделирование систем и процессов. 2002. № 10. С. 124–132.

3. Румянцева М.Н. Макеева Е.А. Гаськов А.М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // Рос. хим. журнал. 2008. Т. 52, № 2. С. 122–129.

4. Васильева А., Олихов И., Соколов А. Газовые сенсоры для пожарных извещателей // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2005. № 2. С. 24–27.

**SEMICONDUCTOR GAS SENSOR WITH LOW-ENERG-  
CONSUMPTION CONTROL H<sub>2</sub> AND CO ON A SUBSTRATE  
MADE OF NANOSTRUCTURED  $\gamma$ -AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Reutskaya O.G.**

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

The results of measuring the characteristics semiconductor gas sensors with low power consumption were exposed to H<sub>2</sub> and CO at a concentration of 0.0001%. Improved performance due to the application as a sensor substrate nanostructured alumina, and as a sensing layer of gallium and indium oxide were obtained by the sol-gel method.

## **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКА $ZrO_2(Y_2O_3)$ ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

**Т.М. Ульянова<sup>1</sup>, В.С. Урбанович<sup>2</sup>, Л.В. Титова<sup>1</sup>,  
Л.В. Кульбицкая<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь; [ulya@igic.bas-net.by](mailto:ulya@igic.bas-net.by)

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

С целью получения высокоплотных и трещиностойких керамических материалов на основе оксида циркония используются специальные добавки, модификаторы и различные технологические приемы консолидации керамики. В настоящей работе изучено влияние температуры (800–700 °С) и времени экспозиции (30–300 с) спекания на структурные изменения керамического материала при кратковременной термообработке (2 мин) под давлением 4 ГПа. Керамику получали из волокнистых наноструктурных порошков частично стабилизированного диоксида циркония с добавкой 3 мол. % оксида иттрия. Установлено, что с ростом температуры содержание тетрагональной фазы в материале повышалось от 80 до 100 мас. %, а размер частиц увеличивался в 2–2,5 раза. Влияние времени экспозиции при температуре спекания 900 °С на содержание тетрагональной фазы и рост размера частиц был незначителен.

Нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зёрен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твёрдого тела. В литературе описано влияние наносостояния не только на магнитные, оптические и люминесцентные свойства материалов, но и на теплоёмкость, твёрдость, пластичность керамических материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии

являются достаточно хрупкими [1]. Сочетание в нанокристаллических материалах высокой твёрдости с пластичностью обычно объясняют затруднениями в активации источников дислокаций и малых размеров кристаллитов, а также наличием пограничной диффузионной ползучести. Наноматериалы отличаются высокой диффузионной подвижностью атомов по границам зерен, она на 5–6 порядков больше, чем в обычных поликристаллах [2]. Однако механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах изучены не полностью. Остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объёмов на свойства нанопорошков, их уплотнение при формовании и спекании, а следовательно, и о выборе технологии приготовления из них изделий.

В настоящей работе исследовалось влияние термобарического воздействия на наноструктурные порошки частично стабилизированного диоксида циркония оксидом иттрия (ЧСЦ) с целью получения из них высокоплотной керамики.

Наноструктурный волокнистый порошок частично стабилизированного диоксида циркония получали с использованием промышленных вискозных нитей (НПО «Химволокно»). Они обезжиривались, модифицировались, затем пропитывались водным раствором солей циркония и иттрия в соотношении 97:3 мол. % (в пересчете на оксиды металлов) и сушились. Солеосодержащие волокна термообработывались по специальному режиму до 600 °С, в результате были получены наноструктурные волокна частично стабилизированного диоксида циркония, состоящие из нанозерен с гомогенным распределением оксидов циркония и иттрия в указанном выше отношении. Процессы превращения солеосодержащих волокон описаны в [3]. Синтезированные волокна ЧСЦ измельчали в агатовом барабане, разделяли по фракциям и отобранную фракцию менее 0,05 мм сушили 2 ч. Полученный нанокристаллический порошок был белого цвета, насыпная плотность составляла 0,47 г/см<sup>3</sup>,

пикнометрическая плотность – 5,69 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность равна 50 м<sup>2</sup>/г, длина волокнистых частиц составляла в среднем 5 мкм, а размер кристаллитов ZrO<sub>2</sub> тетрагональной фазы был равен 9–11 нм, моноклинной – около 20 нм. На фотографии представлены общий вид и наноструктура волокнистой частицы, ребристая форма обусловлена макроструктурой исходного вязкого волокна (рис. 1).

Из волокнистого порошка приготавливали заготовки цилиндрической формы, которые помещали в камеру аппарата высокого давления. Для спекания использовали устройство высокого давления типа наковальни с углублениями [4] и прессовую установку ДО137А усилием 5 МН, оснащенную контроллером спекания КС-5 [5]. Спекание проводили при давлении 4 ГПа и температурах 800–1700 °С. Плотность керамических образцов определялась методом гидростатического взвешивания. Насыпную плотность порошкообразного материала определяли стандартным методом по ГОСТ 27801 – 93. Определение его пикнометрической плотности проводилось согласно ГОСТ 24409 – 80. Удельную поверхность порошка определяли по методу адсорбции азота с использованием анализатора поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» (USA). Для анализа структуры и фазового состава использовались электронная сканирующая микроскопия (JEOL JSM-35C SEM) и рентгеновская дифракция (ДРОН-2, 3). Рентгенограммы обрабатывались с помощью базы данных рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2» (Version 1.21). Содержание моноклинной и тетрагональной фаз рассчитывали по формулам [5]

$$\underline{\text{Сод. \% ZrO}_2 - T} = I_{T(111)} / \{I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{T(111)}\}, \quad (1)$$

$$\underline{\text{Сод. \% ZrO}_2 - M} = I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})} / \{I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{T(111)}\}, \quad (2)$$

$$\underline{\text{Сод. \% ZrO}_2 \text{ общее}} = \text{Сод. \% ZrO}_2 (T) + \text{Сод. \% ZrO}_2 (M), \quad (3)$$

где  $M(111)$ ,  $M(11\bar{1})$ ,  $T(111)$  – интенсивность пиков моноклинной (М) и тетрагональной (Т) фаз. Размер кристаллитов вычислялся из рентгеновских данных по формуле Шерера [6].

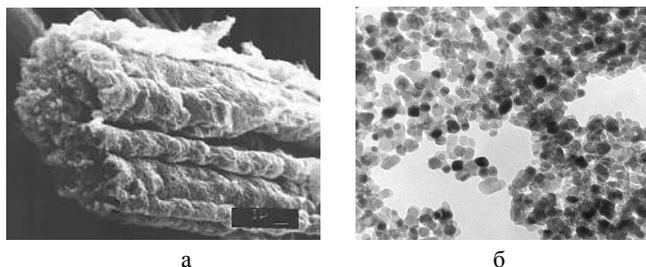


Рис. 1. Микроструктура волокна ЧСЦ: а – ( $\times 10000$ ) и его наноструктура; б – ( $\times 100000$ )

Кристаллическая структура диоксида циркония в области температур 1050–1070 °С имеет мартенситное превращение фаз: моноклинная – тетрагональная, что вызывает растрескивание материала при охлаждении. Во избежание этого нежелательного явления к диоксиду циркония добавляют оксиды щелочноземельных или редкоземельных металлов, которые образуют твердые растворы замещения с  $ZrO_2$ , в результате при охлаждении не происходит обратимого перехода в моноклинную фазу.

В настоящей работе выполнена частичная стабилизация тетрагональной структуры  $ZrO_2$  оксидом иттрия, поэтому волокнистый порошок содержал около 80 мас. % тетрагональной фазы и 20 мас. % – моноклинной. С повышением температуры спекания под давлением интегральная интенсивность главного рефлекса тетрагональной фазы 111 увеличивалась, а моноклинной – понижалась (рис. 2, кривая 1). Вторая характеристика – полуширина указанных рефлексов понижалась у обеих фаз (рис. 2, кривая 2). Первый параметр рефлекса 111 характеризует изменение содержания фаз  $ZrO_2$ , а второй – размер их кристаллитов. Изменение содержания тетрагональной и моноклинной фаз с увеличением

температуры спекания (рис. 3, а) хорошо коррелирует с зависимостью (кривая 1 на рис. 2, а и б). Содержание тетрагональной фазы возрастало от 80 до 100 мас. %, а моноклинной соответственно уменьшалось. В области температур 980–1000 °С наблюдалось резкое понижение содержания тетрагональной фазы и возрастание моноклинной, что обусловлено частичным распадом твердого раствора  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) в области мартенситного перехода. Обычно при высоких температурах достичь полной стабилизации не удается. В данном случае результат был обеспечен высокой реакционной активностью наноструктурного порошка ЧСЦ, температурой спекания и приложенным давлением 4 ГПа, время спекания было постоянным и составляло 2 мин.

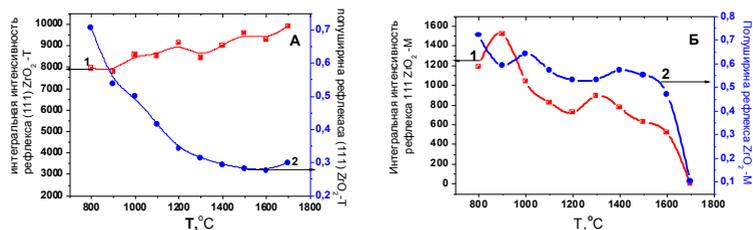


Рис. 2. Изменение интегральной интенсивности (кривая 1) и полуширины (кривая 2) рефлексов 111  $ZrO_2$  тетрагональной – А и моноклинной – Б фаз от температуры спекания

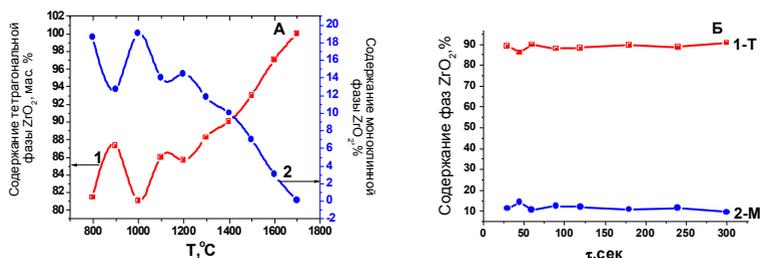


Рис. 3. Зависимость содержания  $ZrO_2$  (мас. %): тетрагональной фазы (кривая 1) и моноклинной (кривая 2) от температуры спекания нанопорошка  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) при давлении 4 ГПа – А и от времени экспозиции при температуре спекания 900 °С – Б

С ростом температуры происходило увеличение кристаллитов как тетрагональной, так и моноклинной фаз, что обусловлено диффузионными процессами, наночастицы срастались по границам, образуя агломераты. Рост частиц тетрагональной фазы происходил активно до 1200 °С, а затем до 1700 °С плавно изменялся по гиперболической зависимости (рис. 2, кривая 2). Рост частиц моноклинной фазы протекал медленно в связи с сжимающими их частицами тетрагональной фазы. Изменение размеров частиц керамики ЧСЦ представлено на рис. 4.

При давлении 4 ГПа и температуре спекания ЧСЦ ниже фазового перехода – 900 °С увеличение экспозиции от 30 до 300 с незначительно изменяло содержание фаз: от 88 до 90 мас. % (рис. 3, б), а размер кристаллитов возрастал до 25–30 нм.

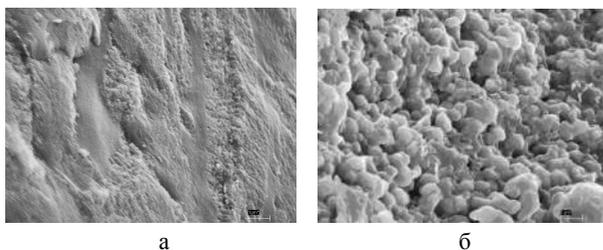


Рис. 4 Микроструктура керамики, спеченной при температурах: 1000 °С – а и 1700 °С – б ( $\times 20000$ )

### Литература

1. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 22–29.
2. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 8. С. 731–762.
3. Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Витязь П.А., Титова Л.В., Медиченко С.В. Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48, № 2. С. 103–108.
4. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М. Устройство высокого давления для спекания керамики на

основе тугоплавких соединений // Весті АНБ, сер. фіз.-тэхн. Навук. 1994. № 4. С. 42–45.

5. Урбанович В.С., Шкатуло Г.Г. Компьютеризованный комплекс для спекания нанокерамики при высоких давлениях // Порошковая металлургия. 2003. № 1/2. С. 21–27.

6. Duwez P., Odell F. Quantitative analysis of cubic and monoclinic zirconia by X-ray diffraction // J. Amer. Ceram. Soc. 1949. Vol. 32, No 12. P. 180–183.

7. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969–265 с.

## **STRUCTURAL TRANSFORMATIONS NANOPOWDERS ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) BY THERMOBARIC FIELD**

<sup>1</sup>Ulyanova T.M., <sup>2</sup>Urbanovich V.S., <sup>1</sup>Titova L.V.,  
<sup>1</sup>Kulbitskaja L.V.

<sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Belarus,  
Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre, NAS Belarus,  
Minsk, Belarus

The special additives, modifiers and various processing methods of ceramics consolidation are used for preparation the high density and crack-proof ceramic materials based on zirconia. This work deals with an investigation of annealing temperature influence (800–1700 °C) and exposition time (30–300 s) on structural changes of a ceramic material at the short-term heat treatment (2 min) under pressure of 4 GPa. Ceramics was prepared from fibrous nanostructured powders of partially stabilized zirconia with an additive the 3-rd mol. % of yttria. It is established that with temperature growth the tetragonal phase content in ceramics increased from 80 up to 100 wt. %, and the particles size rose by 2–2,5 times. Time of an exposition Influence at the agglomeration temperature 900 °C on the maintenance of a tetragonal phase and growth of the particles size it was insignificant.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**В.В. Сидский<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>,  
О.И. Тюленкова<sup>1</sup>, Л.В. Судник<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины», г. Гомель, Беларусь;  
[semchenko@gsu.by](mailto:semchenko@gsu.by)

<sup>2</sup>ГНУ «Институт порошковой металлургии НАНБ»,  
Минск, Беларусь

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены исследования полученных золь-гель методом наноструктурированных покрытий следующих составов:  $ZnO:Al$ ,  $SrBi_2Ta_2O_9$  и  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$ ,  $Fe_xCo_yO_z - SiO_2$ . Установлена возможность варьирования размеров и числа частиц в наноструктурированных покрытиях за счёт изменения концентрации и типа активаторов, а также температуры обработки, что поможет получать функциональные материалы с требуемыми физическими характеристиками.

Наноструктурированные покрытия находят широкое применение в качестве функциональных материалов. Получение и исследование свойств наноструктурированных покрытий является актуальным разделом современной науки и технологии. Остается большое число нерешенных проблем при исследовании свойств наноструктурированных покрытий с гранулированной морфологией в силу сложности учета взаимодействия наночастиц между собой, с матрицей и с подложкой, влияния размерных и поверхностных эффектов, накладываемых частицами, их границами и поверхностью пленок.

Для того, чтобы управлять размерами зерна, фазовым составом и другими свойствами синтезируемых

наноструктурированных покрытий, необходимо исследовать параметры процесса их получения, а также структуру. Наиболее часто используемыми методами определения размеров наночастиц и параметров кристаллической структуры является метод электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурный анализ.

В настоящей работе исследованы размерные и структурные характеристики покрытий, полученных золь-гель методом. С помощью золь-гель метода, возможно синтезировать субмикронные порошки, плёнки высокой чистоты с целью последующего применения в электронных и ионных проводниках, в качестве сегнетоэлектрических и магнитных материалов [1].

Плёнки состава ZnO:Al получены из пленкообразующих растворов на основе ацетата цинка и нитрата алюминия. В качестве катализатора был выбран моноэталамин. Выбор обусловлен тем, что срок созревания растворов сократился до двух дней, а раствор остается стабильным в течение месяца. Золь наносили послойно методом центрифугирования с частотой 2500 об/мин. После нанесения золя на поверхность пластин (стекла, монокристаллического кремния) они помещались в печь, где были нагреты пошагово с интервалом 20 °С до температуры 350 °С в течение 10 мин. Процесс нанесения и сушки повторялся до получения нужной толщины. На последней стадии подложки помещали в печь и нагревали пошагово с интервалом 20 °С до 550 °С.

Пленки  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) и  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$  (SBTN) синтезировали, используя хлориды тантала и ниобия, предварительно растворенные в толуоле посредством ультразвуковой обработки. Азотнокислые соли стронция и висмута добавляли в полученный раствор в соответствии с мольным соотношением 1:1. Золь наносили на кремниевую пластину с платиновым подслоем на ОАО «Интеграл» на установке SOG 02 SEMIX on Glass методом центрифугирования;

частота вращения подложки менялась от 500 до 2500 об/мин. После нанесения золь пластины проходили ступенчатую термообработку при 80–150 °С, 200–250 °С, 300–350 °С по 60 с, а затем отжиг в атмосфере кислорода при температуре 500–750 °С в течение двух часов.

Тонкие пленки состава  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-SiO}_2$  были синтезированы из плёнкообразующего раствора на основе тетраэтилортосиликата марки ОСЧ и нитратов кобальта и железа. Полученный плёнкообразующий раствор наносили послойно методом центрифугирования на подложку, которая вращалась с частотой 2500 об/мин. Сразу после нанесения раствора образцы отжигали поэтапно в муфельной печи в течение 20 мин при 200–900 °С.

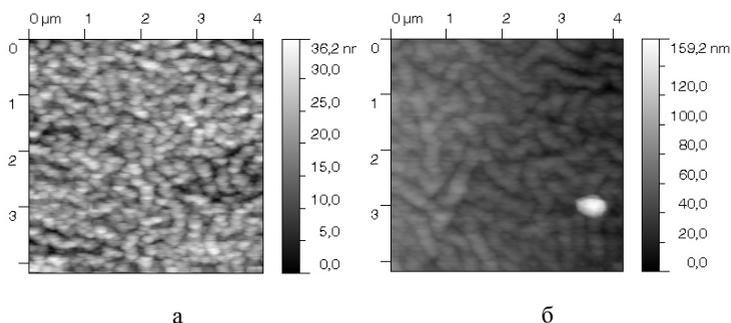


Рис. 1. АСМ-изображения  $\text{ZnO}:\text{Al}$ -плёнок, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния: а – на основе изопропилового спирта, б – 2-метоксиэтанола

Исследование поверхности плёнок осуществлялись методом высокоразрешающий атомно-силовой микроскопии на микроскопе SOLVER 47 – PRO; результаты сканирования поверхности обрабатывались при помощи программы «Gwyddion» [2].

При обработке результатов сканирования поверхности при помощи программы «Gwyddion» установлено, что при использовании в качестве растворителя изопропилового спирта

средний размер частиц на поверхности ZnO:Al-плёнок составляет около 19 нм с шероховатостью 4,3 нм, а при использовании метоксиэтанола размер частиц и шероховатость увеличиваются.

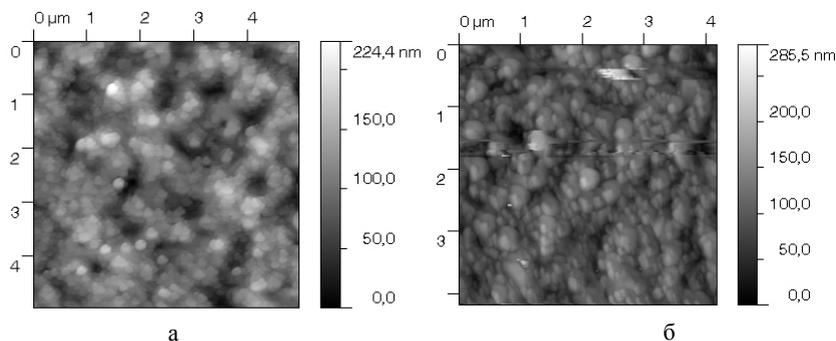


Рис. 2. АСМ-изображения SBT- и SBTN-плёнок, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния с платиновым подслоем: а – топография поверхности SBT-плёнки, б – топография поверхности SBTN-плёнки

На рис. 2 приведены АСМ-изображения SBT- и SBTN-плёнок, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния с платиновым подслоем. При обработке результатов сканирования поверхности при помощи программы «Gwyddion» установлено, что средний размер частиц составляет около 85 и 57 нм соответственно. SBTN-плёнка имеет более мелкозернистую структуру (средний размер зерна в 1,5 раза меньше, чем для SBT-пленки), что является более предпочтительным при использовании в микроэлектронных устройствах.

На рис. 3 приведены изображения поверхности нелегированной SiO<sub>2</sub>-плёнки и композитной плёнки CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученных золь-гель методом, на поверхности монокристаллического кремния (плоскость (001)). Видно, что нелегированная SiO<sub>2</sub>-пленка не имеет ярко выраженных

особенностей структуры. Повышение температуры обработки приводит к «сглаживанию» рельефа пленки в вертикальном направлении и ее уплотнению. Наибольший интерес представляет композитная плёнка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , отожженная при температуре  $750^\circ\text{C}$ . При мольном отношении Fe:Co равном 5:3 все частицы с большой степенью точности имеют одинаковый размер, который составляет около 40 нм. Данные частицы возникают только на подложке из монокристаллического кремния, что свидетельствует о влиянии природы подложки на образование данной фазы.

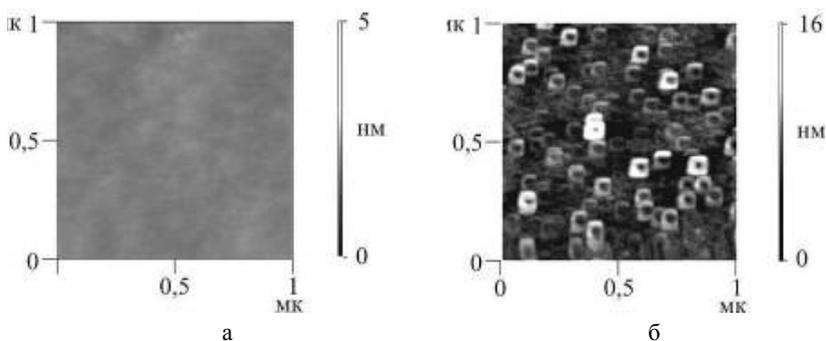


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности плёнок, полученных золь-гель методом: а – нелегированная  $\text{SiO}_2$ -плёнка, б – композитная плёнка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , отожженные при температуре  $750^\circ\text{C}$

Таким образом, золь-гель методом возможно получение наноструктурированных покрытий с варьированными размерами частиц и шероховатостью поверхности за счёт изменения концентрации и типа активаторов, а также за счёт изменения температуры обработки.

### Литература

1. Полякова К.П., Поляков В.В., Середкин В.А, Жарков С.М. Синтез и магнитные свойства композитных пленок Fe-Ti-O,

Co-Ti-O // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журн. <http://ptosnm.ru/keywords/i/122>

2. Сеницына О., Филонов А., Яминский И. Анализ и распознавание графической информации в наноскопии // Наноиндустрия. 2009. № 3. С. 14–20.

## **NANOSTRUCTURED COATINGS, SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD**

<sup>1</sup>Sidsky V.V., <sup>1</sup>Semchenko A.V., <sup>1</sup>Gaishun V.E.,  
<sup>1</sup>Tyulenkova O.I., <sup>2</sup>Sudnik L.V.

<sup>1</sup>F. Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus

<sup>2</sup>Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus

Investigations of nanostructured sol-gel films ZnO:Al, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub>-SiO<sub>2</sub> are described. The possibility of variation of size and number of particles in the nanostructured surfaces by changing the concentration and type of activator, as well as by changing the temperature of the treatment, which will help to obtain functional materials with desired physical properties is detected.

## **НОВЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**

**С.И. Покутний, О.В. Науменко**

Институт металлофизики им.Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
Киев, Украина

С помощью нового оптического метода, основанного на сравнении теоретических и экспериментальных зависимостей энергетического спектра экситона от радиуса полупроводниковых квантовых точек, определены размеры квантовых точек.

В экспериментальной работе [1] исследовались низкотемпературные ( $T \leq 80$  К) спектры поглощения квантовых точек (КТ) сульфида кадмия с радиусами  $a$  порядка нескольких нанометров, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$  (с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1 = 1,8$ ). Серии образцов с концентрацией полупроводниковой фазы ( $\approx 23$  %) были получены при разных режимах отжига. Кроме того также был изучен спектр исходного нетермообработанного образца.

Наблюдаемый край поглощения в нетермообработанной пленке  $\text{SiO}_2$  авторы [1] связывали с поглощением света КТ CdS. В результате термообработки образцов в их спектрах прослеживалось дополнительное поглощение в длинноволновой части спектра, край которого сдвигался в коротковолновую сторону при уменьшении температуры отжига. Авторы работы [1] предполагали, что это сдвиг обусловлен квантово-размерным эффектом и связан с уменьшением среднего размера  $a$  КТ CdS при понижении температуры термообработки.

В настоящей работе с помощью нового оптического метода [2–5], основанного на сравнении теоретических и экспериментальных зависимостей энергетического спектра экситона от радиуса  $a$  КТ сульфида кадмия, определены размеры КТ CdS.

Рассмотрим простую квазиуль-мерную наносистему: нейтральная сферическая КТ радиусом  $a$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ , погружена в матрицу боросиликатного стекла с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ . Запишем энергетический спектр экситона  $E_{n_e}^{t_h}(S)$ , электрон и дырка которого двигаются в объеме КТ радиуса  $a$ , в состоянии  $(n_e, t_h)$ , где  $n_e$  и  $t_h$  – главные квантовые числа электрона и дырки соответственно, в виде

$$E_{n_e}^{t_h}(S) - E_g = \frac{\pi^2 n_e^2}{S^2} - \frac{[2(\ln(2\pi n_e) + j - Ci(2\pi n_e))] + \omega(S, n_e)(t_h + 3/2) + \frac{Z_{n_e,0} + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1}{S}}{S} \quad (1)$$

в формуле (1) частота осцилляторных колебаний дырки [6]

$$\omega(S, n_e) = 2(1 + 2/3 \pi^2 n_e^2)^{1/2} (m_e/m_h)^{1/2} S^{-3/2} \quad (2)$$

где  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки в полупроводниковом материале, содержащемся в объеме КТ,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны в КТ,  $j = 0,577$  – постоянная Эйлера,  $Ci(y)$  – интегральный конус; а параметр  $Z_{n_e,0}$  вычисляется по следующей формуле

$$Z_{n_e,0} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 2 \int_0^1 \frac{dx \sin^2(\pi n_e x)}{1-x^2} \quad (3)$$

Здесь энергия измеряется в единицах  $Ry_e = (\hbar^2/2m_e a_e^2)$  и используется безразмерная величина длины  $S = (a/a_e)$  где  $a_e = (\varepsilon_2 \hbar^2 / m_e e^2)$  – боровский радиус электрона в КТ.

Учет дисперсии КТ по радиусам  $a$  приводит к тому, что в кинетической энергии электрона (первый член в (1)) появляется коэффициент  $K = 0,67$  [7], а частота осцилляторных колебаний дырки  $\omega(S, n_e)$  (2) будет теперь определяться формулой

$$\bar{\omega}(S, n_e) = 2,232(1 + (2/3)\pi^2 n_e^2)^{1/2} (m_e/m_h)^{1/2} S^{-3/2} \quad (4)$$

Кроме того, проведенная в [7] численная обработка результатов рентгеновских измерений с учетом дисперсии по размерам показала, что среднее по распределению Лифшица–Слезова [7] значение радиуса КТ  $\bar{S} = (\bar{a}/a_e) = 0,86S$ , где  $S = (a/a_e)$  – значение радиуса КТ, полученное в монодисперсном приближении. С учетом рассмотренного, спектр экситона (1) в КТ принимает такой вид:

$$E_{n_e}^{t_h}(\bar{S}) - E_g = K \frac{\pi^2 n_e^2}{\bar{S}^2} - \frac{[2 \ln(2\pi n_e) + j - (2\pi n_2)]}{\bar{S}} \quad (5)$$

$$+ \bar{\omega}(\bar{S}, n_e) \left(t_h + \frac{3}{2}\right) + \frac{Z_{n_e,0} + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1}{\bar{S}}$$

Спектр экситона (5) применим к условиям эксперимента [1] в области радиусов

$$a < a_e \approx 3,0 \text{ нм} \quad (6)$$

Предположим, что спектры межзонного поглощения КТ сульфида кадмия, полученные в [1], были обусловлены

разрешенными переходами электрона между краем валентной зоны и основным состоянием ( $n_e=1, t_h=0$ ) экситона. Из условия экситона [1] следует, что наибольшим размером  $\bar{a}$  из всех КТ  $CdS$ , имеющих минимальные радиусы  $\bar{a}$  (они же являются ответственными за длинноволновый край поглощения в спектрах), обладают КТ, формирующие спектр поглощения образца.

Сравнивая спектр экситона (5) со значением энергии края поглощения  $E_1 = 3,27$  эВ в спектре 1, получим минимальный размер КТ  $\bar{a}_1 = 2,97$  нм. Отметим, что найденное значение радиуса КТ  $\bar{a}_1$  удовлетворяет условию существования (6) спектра экситона (5).

Из условия эксперимента [1] вытекает, что минимальные размеры КТ  $CdS$ , поглощение света которыми приводило к формированию спектров (2, 3) меньше радиуса  $\bar{a}_1$ . Такие значения радиусов КТ не могут, по-видимому, удовлетворять условию (6) применения спектра экситона (5). В связи с этим, чтобы получить минимальные размеры КТ  $\bar{a}$  (для спектров 2, 3), необходимо провести сравнение спектра экситона, полученного вариационным методом в работе [8] в условиях эксперимента [1], со значением энергии края поглощения  $E_2 = E_3 = 3,77$  эВ. В результате найдем следующие значения для минимальных радиусов КТ сульфида кадмия:  $\bar{a}_2 = \bar{a}_3 = 1,45$  нм.

Использование нового оптического метода [2–5], основанного на сравнении теоретических и экспериментальных зависимостей энергетических спектров экситона  $a$  КТ (спектров оптического поглощения нанокристаллов  $CdS$ ), дает возможность определить минимальные размеры  $\bar{a}$  нанокристаллов сульфида кадмия, которые ответственны за дополнительное поглощение в длинноволновой части спектра [1].

## **Литература**

1. Гуревич С.Ф., Екимов А.И., Кудрявцев И.А. // ФТП. 1992. Т. 26, № 1. С. 102.
2. Шпак А.П., Покутний С.И. // Успехи физ. мет. 2005. Т. 6, № 2. С. 105.
3. Pokutnyi S.I. // Ukr. J. Phys. Rev. 2006. Vol. 3, № 1. P. 46.
4. Покутний С.И. // ФТП. 2010. Т. 44, № 4. С. 73.
5. Pokutnyi S.I. // Phys.Express. 2011. Vol 1, № 3. С. 112.
6. Pokutnyi S.I. // Phys. Lett. A. 1992. Vol. 168, № 5/6. С. 433.
7. Екимов А.И., Онущенко А.А., Райх М.Э., Эфрос Ал.Л. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90, № 5. С. 175.
8. Покутний С.И. // ФТП. 2007. Т. 41, № 11. С. 1323.

## **NEW OPTICAL METHOD DEFINITION DIMENSIONS SEMICONDUCTOR QUANTUM**

**Pokutnyi S.I., Naumenko O.V.**

G.V. Kurdjumov Institute for Metal Physics, National Academy of  
Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

With a new optical method, founded on a comparison of theoretical and experimental dependences of the energy spectrum of exciton radius of semiconductor quantum dots, defined sizes of quantum dots.

## **ФОСФОЛИПИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ КАК ОСНОВА БИОЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**И.С. Михаловский<sup>1</sup>, В.А. Тарасевич<sup>2</sup>, М.В. Самойлов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный экономический университет, г.  
Минск, Беларусь; jozef\_m@tut.by

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь

Исследованы фосфолипидные (лецитиновые) наноструктурированные водные дисперсные системы как основа функциональных материалов. Приведены результаты работы по созданию дисперсной формы дезинфицирующего средства из яичного лецитина и полигексаметиленгуанидингидрохлорида.

Дисперсные формы дезинфицирующих средств являются весьма перспективными [1]. Низкая летучесть биоактивного соединения из дисперсных структур делает их наиболее предпочтительными при биоцидных обработках, требующих длительных экспозиций. Биоцидные дисперсии могут быть весьма эффективными при биозащите движущихся поверхностей и в условиях высокой влажности.

Подходящими матрицами дисперсных биоцидов являются низкоразмерные молекулярные системы из фосфолипидов (лецитинов) [2]. Их амфифильные молекулы образуют в полярной водной среде регулярные динамически активные наноструктуры [3], способные к самовосстановлению при внешних воздействиях. Природное происхождение лецитинов снимает проблему экологической и биологической безопасности продуктов.

Нами разработан метод получения наноразмерных водных коллоидов из фосфолипидов. В основу метода положены

процессы ультразвуковой обработки, позволяющие получать нанодисперсии из грубой взвеси молекул липидов [4].

В случае нерастворимых в воде липидов главной проблемой является получение грубой водной взвеси лецитинов, находящихся при комнатных условиях в твердом агрегатном состоянии. Известны [3, 5] подходы к получению грубой дисперсии фосфолипидов в водной среде путем принудительного откачивания растворителя (этанола или др.) из колбы в условиях низкого давления с последующей механической гомогенизацией фосфолипидной пленки в водной среде (магнитной мешалкой, полимерными шариками) и последующей обработкой ультразвуком. Однако данный метод, требующий применения вакуума, специального оборудования из стекла не оптимальный.

Низкодисперсную взвесь фосфолипида яичного лецитина производства «AppliChem» (ФРГ) в водной среде (дистиллированная вода или фосфатно-солевой буферный раствор) получали путем инъекции этанольного раствора лецитина при концентрации растворителя (этанола) в суспензии не выше 1 %. Низкие концентрации этанола не влияют на процессы формирования в водной среде липидных наноструктур.

Взвесь яичного лецитина в водной среде обрабатывали ультразвуком с использованием установки ИЛ100-6/1 производства ООО «Ультразвуковая техника - ИНЛАБ» (РФ). Частота ультразвуковых колебаний составляла 22 кГц, мощность 700 Вт. Использовали волновод с коэффициентом передачи энергии 1:1. Готовый коллоид из лецитина инкубировали 3 ч в темноте при температуре 20 °С и хранили в термостате при этой же температуре.

Агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсной фазы фосфолипидного коллоида исследовали по светорассеянию с помощью цифрового спектрального прибора СМ2203 производства ЗАО «Солар» (РБ), работающего в

режиме «Кинетика» спектрофотометра. Использовали кварцевую кювету с оптическим путем 1 см. Исследуемые дисперсии интенсивно перемешивали с помощью конструктивно встроенной в термостатируемое кюветное отделение программно управляемой магнитной мешалки. Ширина щели падающего света равна 2 нм.

С целью исключения влияния температуры на структурные характеристики липидной дисперсной фазы все эксперименты проводили при одинаковой температуре 20 °С.

Анализ кинетики агрегации дисперсной фазы проводили с помощью программного пакета обработки численных данных Origin Pro 7.0 for Windows.

В начальный момент времени на длине волны 600 нм (молекулы лецитина не поглощают излучение данной длины волны) регистрировали изменение оптической плотности среды от времени. Не прекращая регистрацию оптической плотности, вводили требуемое количество фосфолипидного коллоида. Оптическая плотность скачкообразно возрастала вследствие рассеяния света на коллоидных структурах (рис. 1). В последующих измерениях наблюдается снижение оптической плотности коллоида с низкой скоростью (менее 5% за 30 мин).

В качестве эффективного биоцидного соединения использовали полигексаметиленгуанидингидрохлорид (ПГМГ-Хл) [6].

Введение катионного полиэлектролита ПГМГ-Хл в фосфолипидный коллоид приводит к незначительному росту оптической плотности с быстрым (около 10 мин) выходом на плато (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности  $D$  коллоида из яичного лецитина с ПГМГ-Хл, пронормированной на максимальное значение  $D_{\max}$  (рис. 1), при различной концентрации биоцида в составе фосфолипидных структур. Повышение содержания ПГМГ-Хл с 10 мас. % до 70 мас. % не приводит к изменению агрегативной и

седиментационной устойчивости лецитинового коллоида. Наблюдается лишь незначительное увеличение амплитуды относительного изменения  $D$  при увеличении концентрации ПГМГ-Хл. Данные результаты свидетельствуют о возможности создания биоцидных препаратов с диапазоном концентраций биологически активных полигуанидинов, достаточным для биозащиты от широкого круга микроорганизмов.

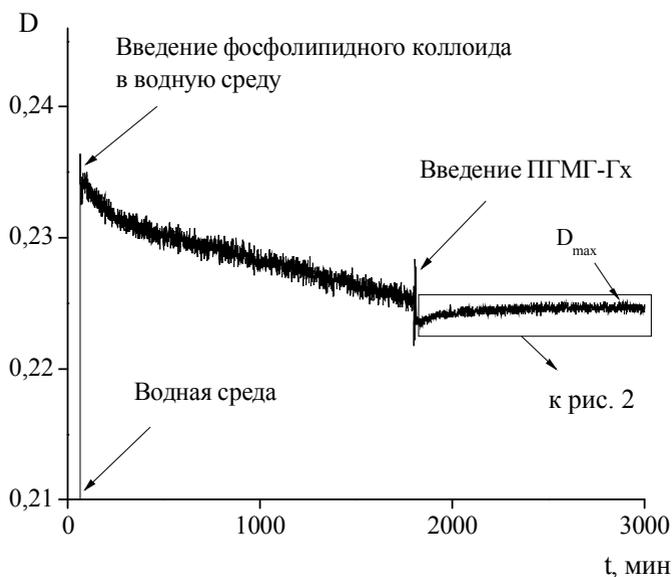


Рис. 1. Зависимость оптической плотности  $D$  коллоида из яичного лецитина от времени  $t$  до и после введения ПГМГ-Хл

Таким образом, результаты показали, что на основе наноструктурированных коллоидов из фосфолипидов могут быть разработаны технологии изготовления материалов различного функционального назначения, например, дисперсных форм биоцидных препаратов гуанидиновой природы.

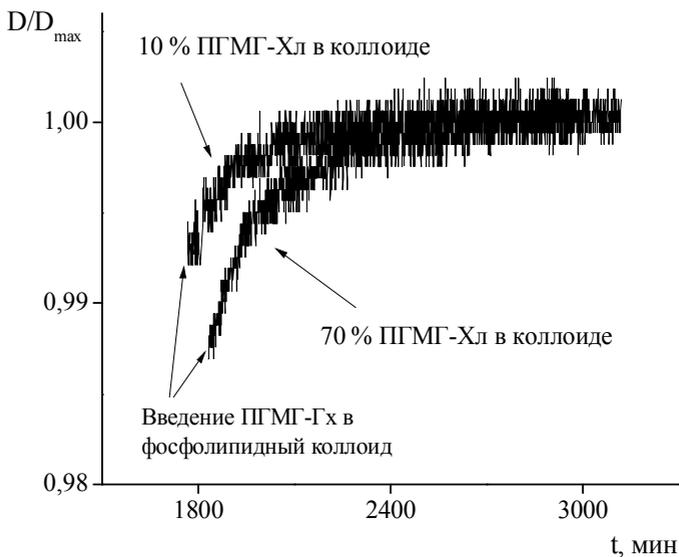


Рис. 2. Зависимость оптической плотности коллоида из яичного лецитина от времени после введения ПГМГ-Хл

### Литература

1. Михаловский И.С. Молекулярные технологии биологической защиты: векторы рынка биоцидных препаратов/ И.С. Михаловский, М.В. Самойлов, В.А. Тарасевич, Н.П. Кохно // Сб. науч. тр./ Бел. гос. экон. ун-т; под ред. В.М. Шимова. Минск: БГЭУ. 2012. С. 257–263.

2. Михаловский И.С. Липидомика *in vitro* – инновационный подход в сфере нанотехнологий: экономические преимущества / И.С. Михаловский, М.В. Самойлов, В.А. Тарасевич, Н.П. Кохно // Сб. науч. тр./ Белорус. гос. экон. ун-т; под ред. В.М. Шимова. Мн.: БГЭУ.- 2011.- С. 279–285.

3. Ивков В.Г. Динамическая структура липидного бислоя/ В.Г. Ивков, Г.Н. Берестовский. М.: Наука, 1981. – 293 с.

4. Михаловский И.С. Триглицеридные наноструктуры и их пространственно-временная динамика / И.С. Михаловский, Г.Б. Мельникова, В.А. Тарасевич, М.В. Самойлов // Сб. науч. тр./ Ин-т. металлофизики им. Г.В. Курдюмова; под ред. А.П. Шпака. Киев, 2010. Т. 8. № 4. С. 861–868.

5. Kirby C. Dehydration-rehydration vesicles: a simple method for high yield drug entrapment in liposome/ C. Kirby, G. Gregoriadis // *Biotechnology*. 1984. Vol. 2. P. 979–984.

6. Тарасевич В.А. Бициды на основе производных гуанидина / В.А. Тарасевич, В.Е. Агабеков, Фам Хонг Хай, Фам Куок Лонг// *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. 2009. № 3. С.64–71.

## **PHOSPHOLIPID NANOSTRUCTURAL DISPERSE SYSTEMS AS BASIC BIOCIDAL MATERIALS**

**J.S. Mikhalovsky<sup>1</sup>, V.A. Tarasevich<sup>2</sup>, M.V. Samoilov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>The Belarusian State Economic University, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>The Institute of Chemistry of New Materials of NAS Belarus,  
Minsk, Belarus

Phospholipid (lecithin) nanostructured water disperse systems as a basis of functional materials were investigated. The disperse form of the disinfectant from egg lecithin and polyhexamethyleneguanidinehydrochloride was discussed.

## **ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

**А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, В.К. Долгий**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь;

[paе@tut.by](mailto:paе@tut.by)

Экспериментально исследована электропроводность и адсорбционно-резистивный отклик на диоксид азота композитных пленок на основе наночастиц фталоцианина меди (CuPc), диспергированных в матрице полистирола (PS). Полученные результаты проанализированы в рамках двухуровневой модели прыжковой проводимости. Установлен механизм влияния атмосферного кислорода на проводимость исследованных пленок, определены концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях. Выявлен вклад собственных и примесных центров локализации в перенос электронов.

Органические полупроводники, в том числе фталоцианин и его металлокомплексы, являются перспективными материалами для таких элементов органической электроники, как химические сенсоры, полевые транзисторы, светоизлучающие диоды и солнечные батареи. Формирование нанокompозитных структур на основе органических полупроводников, диспергированных в полимерной матрице, позволяет улучшать характеристики этих элементов. В частности, как нами было показано ранее [1], диспергирование фталоцианина меди в газопроницаемой матрице полистирола существенно повышает чувствительность и быстродействие адсорбционно-резистивных сенсоров оксидов азота. Учитывая, что газовые сенсоры функционируют в присутствии атмосферного кислорода, адсорбированные молекулы

которого, как известно, влияют на электропроводность фталоцианинов, представляет интерес механизм такого влияния и вклад собственных электронных состояний и состояний адсорбированного кислорода в процессы электропереноса в пленках на основе материалов фталоцианинового ряда. Выяснение этих вопросов и является целью данной работы.

Пленки CuPc и CuPc-PS толщиной 100 нм были получены методом лазерного распыления в вакууме  $10^{-2}$  Па порошкообразных мишеней, содержащих 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60 и 100 мас. % CuPc с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Спектры поглощения полученных пленок в видимой и ультрафиолетовой области спектра показали отсутствие смещения пиков поглощения при диспергировании CuPc в матрице полистирола. Методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии показано, что композитные пленки представляют собой аморфную полистирольную матрицу с диспергированными в ней кристаллитами  $\alpha$ -фазы фталоцианина меди, имеющими характерные размеры от 60 до 100 нм. Адсорбционно-резистивный отклик измерялся при температурах от 60 до 200 °С в потоке воздуха, содержащего 3,4 мкг/л диоксида азота. Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 200 °С измерялась в вакууме  $10^{-2}$  Па методом циклической термодесорбции [2]. При этом образец нагревался до некоторой температуры  $T_0$ , после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость удельной проводимости  $\sigma$  от абсолютной температуры  $T$ , имеющая вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный (туннельный) множитель;  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана. Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Затем образец последовательно нагревался до все более высоких температур  $T_0$ , т. е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур  $T_0$  позволило получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Измеренный набор температурных зависимостей позволил определить набор значений  $\sigma$  (при температуре 300 К),  $\sigma_0$  и  $E_a$ , соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Как показали измерения, удельная проводимость пленок при комнатной температуре монотонно убывает примерно в пять раз при уменьшении концентрации фталоцианина меди в композите до значения 10%, после чего резко уменьшается на три порядка величины. Наиболее вероятной причиной такого резкого уменьшения может служить разрыв бесконечного кластера из наночастиц фталоцианина меди, в результате чего ниже порога протекания сопротивление композитной пленки будет определяться полистиролом. Относительный адсорбционно-резистивный отклик на диоксид азота слабо растет в интервале концентраций CuPc от 100 до 40%, после чего довольно резко увеличивается примерно в 15 раз, достигая максимума в интервале концентраций CuPc от 20 до 10%, а затем падает, достигая единицы в чистом полистироле. Достаточно очевидной, но, видимо, не единственной причиной такого поведения является облегчение доступа молекул диоксида азота к активным адсорбирующим наночастицам фталоцианина меди, увеличивающее отклик до тех пор, пока существует бесконечный фталоцианиновый кластер.

Влияние адсорбированного кислорода на электропроводность может быть проанализировано на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости, описанной впервые в [3], в рамках которой проводимость исследуемых пленок рассматривается как сумма проводимостей по параллельным каналам, обусловленным собственной системой электронных энергетических уровней фталоцианина меди и примесной системой уровней адсорбированного кислорода. На основе сопоставления экспериментальных данных с расчетами по указанной модели получены численные значения радиуса локализации электронов в собственных состояниях (145 пм) и состояниях адсорбированного кислорода (100 пм), а также значение концентрации центров локализации в материале без примесей  $0,9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ . Показано также, что в зависимости от состава нанокompозита и его температуры проводимость может быть обусловлена либо собственными электронными состояниями, либо примесными, либо совместной системой собственных и примесных состояний. Это можно пояснить, в частности, используя рисунок, на котором  $x$  – относительная концентрация адсорбированных молекул кислорода. При высоких начальных концентрациях адсорбированного кислорода (точка 1 на рисунок) проводимость и ее энергия активации обусловлены переносом электронов по собственным состояниям. Десорбция кислорода уменьшает количество примесных состояний и соответственно увеличивает количество собственных состояний, что приводит к росту энергии активации проводимости (участок 1–2 на рисунке). При концентрации кислорода, соответствующей точке 2 на рисунке, происходит изменение типа проводимости, в результате чего основной вклад в проводимость пленки при дальнейшем уменьшении концентрации адсорбированного кислорода вносит перенос электронов по примесным состояниям. При этом дальнейшая десорбция кислорода уменьшает энергию активации проводимости.

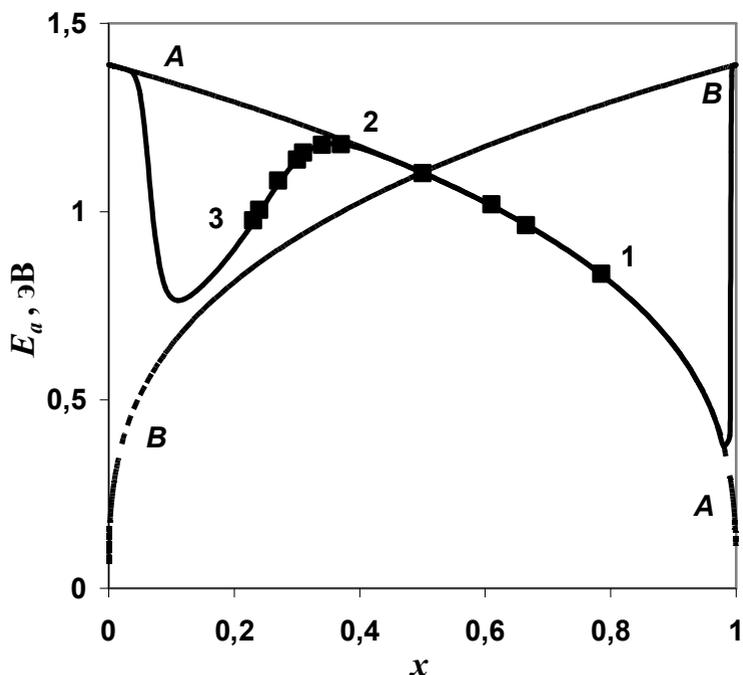


Рисунок. Зависимость энергии активации проводимости пленки 20%CuPc-PS от относительной концентрации адсорбированного кислорода. Точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – расчет с учетом только собственных состояний (A–A) и с учетом только примесных состояний (B–B), сплошная линия – расчет по двухуровневой модели

Таким образом, получены зависимости проводимости и адсорбционно-резистивного отклика на диоксид азота нанокompозитных пленок на основе фталоцианина меди, установлен механизм влияния адсорбированного кислорода на проводимость этих пленок, определены микроскопические параметры электропереноса – концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях.

*Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ11-175).*

### **Литература**

23. Misevich A.V., Pochtenny A.E. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines // *Electron Technology*. 2000. Vol. 33, No. 1/2. P.167–170.

24. Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе // *Физика твердого тела*. 1996. Т. 38, № 8. С. 2592–2601.

25. Почтенный А.Е., Мисевич А.В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29, вып. 1. С. 56–61.

## **ELECTRICAL CONDUCTION OF COPPER PHTHALOCYANINE BASED NANOCOMPOSITE FILMS**

**Pochtenny A.E., Misevich A.V., Dolgiy V.K.**

Belarussian State University of Technology,

Minsk, Belarus

The electrical conduction and adsorption-resistive response to nitrogen dioxide of composite films based on copper phthalocyanine (CuPc) nanoparticles, dispersed in polystyrene (PS) matrix, were investigated. The results were analyzed by the two-level model of hopping conduction. The concentration of localization centers and radii of the electron localization in the impurity and intrinsic states as well as mechanism of the influence of atmospheric oxygen on the conductivity are determined. The contribution of intrinsic and impurity localization centers in electron transport is defined.

УДК: 541.1: 536.7: 621.794: 66.081

## СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**В.В. Мокляк<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинский<sup>2</sup>, А.Б. Грубьяк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
г. Киев, Украина; [mvvmcv@mail.ru](mailto:mvvmcv@mail.ru)

<sup>2</sup>ГВУЗ «Прикарпатский национальный университет имени  
Василия Стефаника», г. Ивано-Франковск, Украина

Мезопористый ультрадисперсный  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезирован термическим разложением ксерогеля гидрата цитрата железа. Исследовано влияние молярной концентрации прекурсоров и температуры отжига материала на его фазовый состав, кристаллическую структуру, состояние поверхности и оптические свойства. Установлено, что размер частиц маггемита будет определяться конкуренцией процессов спекания материала и его диспергирования в результате газовой выделения. Предложена модель формирования наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Введение**

Область практического применения [1] нанодисперсного  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> охватывает приборы записи и сохранения информации, системы магнитного охлаждения, магнитные сенсоры, гетерогенные катализаторы, фотокатализаторы, активные материалы для очистки стоков, компоненты магнитных жидкостей, электродные материалы для литиевых источников тока. Учитывая все разнообразие областей применения нанодисперсных оксидов железа, важными становятся вопросы формирования и контроля структуры материала, исследование влияния условий и методов синтеза на фазовый состав, размеры его частиц, морфологию и оптические свойства.

В данной работе синтезирован мезопористый ультрадисперсный  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также исследованы особенности формирования материала, его структура, морфология и оптические свойства.

### **Синтез мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Для получения  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  использовали модифицированный золь-гель метод. На первом этапе синтеза получали ксерогель цитрата железа путем медленного смешивания водных растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и последующего высушивания коллоидного раствора на воздухе в течение 5 дней при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Гидраты цитрата железа, полученные при условии разных молярных концентраций прекурсоров, отжигали на воздухе при  $125, 150, 175, 200, 225$  и  $250^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При этом происходили реакции деструкции цитрата железа и формирование оксида железа. Получено 5 серий образцов с молярными концентрациями прекурсоров  $0,025, 0,05, 0,1, 0,3$  и  $0,5$  М при сохранении равности молярного соотношения между самими прекурсорами.

### **Результаты исследований и их анализ**

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku D/Max 2200 PC Ultima III XRD system ) показал, что отжиг рентгеноаморфного ксерогеля цитрата железа при температуре  $125^\circ\text{C}$  для всех серий образцов приводит к формированию ультрадисперсного маггемита, при этом по-этапное увеличение температуры отжига до  $250^\circ\text{C}$  слабо влияет на структурное и фазовое состояние материала. Структурными отличиями владеет только серия  $0,5$  М, образцы которой, независимо от температуры отжига, характеризуются сравнительно высоким структурным упорядочением. Рассчитанные по формуле Шерера размеры областей когерентного рассеивания для образцов серий  $0,025, 0,05, 0,1, 0,3$  М равны  $7\text{--}10$  нм, а для серии  $0,5$  М –  $10\text{--}11$  нм.

По результатам термогравиметрических исследований (термический анализатор STA 499 F3 JUPITER) общая потеря массы в температурном интервале 20–700 °С для образца 0,3 М составляет 81 %, а для образца 0,5 М – 83,5 %. Зависимости потери массы от температуры при термическом разложении цитрата железа в процессе нагревания являются однотипными. В температурном интервале 20–148 °С наблюдается монотонная потеря массы, связанная с удалением воды, началом процесса разложения цитрата и формированием фазы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 125 °С.

Скачкообразная потеря массы для двух образцов фиксируется в диапазоне температур 148,5–150 °С, причем для образца 0,5 М этот процесс происходит при более низкой температуре и потеря массы сравнительно больше: 11% для 0,5 М и 5,1% для 0,3 М. Такое поведение однозначно отвечает переходу пентагидрата цитрата железа в тригидрат. Сравнивая результаты термогравиметрии и рентгеноструктурных исследований, можно утверждать, что процесс термического разложения цитрата железа в температурном диапазоне 125–250 °С происходит пространственно неоднородно, т. е. имеет место сосуществование областей, где уже сформировались зародыши фазы маггемита, и областей цитрата железа. Окончательная декомпозиция происходит в интервале температур 250–300 °С. Остаточная масса образцов 0,3 и 0,5 М составляет 51 та 48 % от начальной, что отвечает теоретическим расчетам для образования тривалентного оксида железа.

Применение метода изотермической адсорбции азота (сорбтометр Quantachrome Autosorb (Nova 2200e)) дало возможность проанализировать морфологические характеристики синтезированных материалов. Изотермы адсорбции/десорбции всех образцов серий 0,3 и 0,5 М владеют гистерезисом Н4 типа по классификации IUPAC, который характерен для мезопористых материалов с порами диаметром 2–50 нм, что хорошо сочетается с результатами рентгеноструктурных исследований.

Анализ петель гистерезеса позволил сделать вывод о том, что в температурном диапазоне 125–200 °С имеет место диспергирование материала вследствие процесса термического разложения материала с выделением газообразных продуктов реакции, а в диапазоне температур 225–250 °С происходит процесс частичного спекания отдельных частиц фазы маггемита. Образцы обеих серий владеют пористой структурой со средним размером пор 4–5 нм, при этом максимальный объем пор наблюдается в образцах отожженных при 200 °С. Следует отметить, что для образцов серии 0,3 М характерны более высокая степень агрегатирования, чем образцы серии 0,5 М.

Анализ изотерм десорбции дал возможность определить величину удельной поверхности синтезированных материалов: для образцов серий 0,3 и 0,5 М, отожженных при температуре 200 °С, она составляет 164 и 126 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Прямые наблюдения поверхности синтезированных образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии позволили зафиксировать сетчато-канальную структуру материалов, которая формируется в результате выноса из объема образцов газообразных продуктов реакции разложения органики. Очевидно, что именно в таких зонах эффективность образования маггемита максимальная. Динамика спекания этих областей прослеживается на снимках материала, отожженного при температурах 225–250 °С.

Соответственно данным оптической спектроскопии в инфракрасном диапазоне (спектрометр ThermoNicolet 6700) для синтезированных образцов характерно присутствие на поверхности частиц молекулярной недиссоциированной воды и структурно связанных ОН-груп, о чем свидетельствует широкая область поглощения в пределах 3100–3600 см<sup>-1</sup>, которая отвечает модам колебаний  $\nu(\text{H-O})$ , и появление пика с максимумом при 1600–1650 см<sup>-1</sup>. Интенсивность поглощения для этих областей уменьшается с ростом температуры отжига, что отвечает постепенной дегидратации материала.

COO<sup>-</sup> симметрические колебательные моды отражаются на ИЧ-спектре в виде полос поглощения с максимумом в пределах 1400–1480 см<sup>-1</sup>. В то же время поглощение в пределах 1410 см<sup>-1</sup> характерно при наличии в материале плоскостных связей O–H–O. С высокой вероятностью можно утверждать наличие на поверхности частиц материала адсорбированных групп CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, для которых характерно поглощение в областях 1465–1542 см<sup>-1</sup>, 1430–1460 см<sup>-1</sup> и 860–885 см<sup>-1</sup> [2].

Таким образом, можно предложить следующую модель формирования фазы оксида железа  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате термического разложения цитрата железа. Наблюдается конкуренция двух процессов – диспергирования материала при газовыделении вследствие разложения металлорганического соединения и спекание сформированных при этом частиц маггемита. В результате формируется сетчато-канальная структура с поверхностью, покрытой карбоксильными и гидроксильными группами. Неравновесие процесса формирования оксида железа будет обуславливать дефектность его структуры, причем вероятным представляется вхождение в структуру примесей, в частности атомов углерода. Материал становится фазово-неоднородным – присутствуют области, характеристики которых соответствуют объемной фазе маггемита, так и зоны, дефектность которых обуславливает их структурное неупорядочение, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. В результате нами синтезирован мезопористый ультрадисперсный оксид железа  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Заключение**

Методом термического разложения цитрата железа синтезирован мезопористый ультрадисперсный оксид железа  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высокоразвитой удельной поверхностью и средним размером пор 4–5 нм. Установлено, что рост молярной концентрации прекурсоров от значения 0,3 до 0,5 М приводит к формированию более упорядоченной структуры материала.

Размер частиц маггемита будет определяться конкуренцией процессов спекания материала и его диспергирования в результате газовой выделения, и среднее значение его равно 7–11 нм. Построена модель формирования материала в результате термического отжига цитрата железа.

### **Литература**

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. №74 (6), С. 539–574.
2. Crisan M., Jitianu A., Crisan D. Sol-gel monocomponent nano-sized oxide powders // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2000. Vol. 2, № 4. P. 339.

## **STRUCTURE, MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF ULTRAFINE $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Moklyak V.V.<sup>1</sup>, Kotsyubynsky V.O.<sup>2</sup>, Grubyak A.B.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Metal Physics National Academy of Science of Ukraine,  
Kiev, Ukraine

<sup>2</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine

Mesoporous ultrafine  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was synthesized by thermal decomposition of iron citrate hydrate xerogel. The influence of the precursors molar concentration and the annealing temperature on the material phase composition, crystal structure, surface condition and optical properties was studied. It was found that the maghemite particle size is determined by the competition of two processes: material sintering and its dispersion by gassing. A model of the ultrafine  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation is presented.

**ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ  
СОПРОТИВЛЕНИЕ В НАНОСТРУКТУРЕ  
ФЕРРОМАГНЕТИК/ ШИРОКОЗОННЫЙ  
ПОЛУПРОВОДНИК/ ФЕРРОМАГНЕТИК**

**Т.Н. Сидорова, А.Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь;  
sharsu\_antea@bk.ru

Представлена модель токопереноса в наноструктуре ферромагнетик – широкозонный полупроводник – ферромагнетик на основе двухзонной модели Франца – Кейна и метода фазовых функций. Установлено наличие области отрицательного дифференциального сопротивления в случае, когда уровень Ферми исследуемой структуры лежит ниже середины запрещенной зоны широкозонного полупроводника.

В настоящее время интенсивно исследуются механизмы токопереноса в наноструктурах ферромагнетик – широкозонный полупроводник – ферромагнетик для создания устройств обработки информации, в том числе с использованием спина. Ранее расчет туннельного магнетосопротивления (ТМС) в таких структурах проводился в основном с использованием однозонной модели диэлектрика.

В данном исследовании разработана модель токопереноса в туннельной наноструктуре ферромагнетик – широкозонный полупроводник – ферромагнетик с использованием двухзонной модели Франца – Кейна на основе метода фазовых функций [1]. Учтено, что туннельный барьер толщиной  $d$ , образованный запрещенной зоной, представляет собой не потенциальную ступеньку, а запрещенную полосу энергий, верхней границей которой является дно зоны проводимости  $E_C$ , а нижней –

потолок валентной зоны  $E_V$ . Внутри этой полосы волновой вектор электрона является мнимой величиной, которая в соответствии с законом Франца – Кейна определяется соотношением [2]

$$k_z^2 = \frac{2m_i}{h^2} \frac{(E - Ec)(E - E_V)}{E_G} - k_p^2, \quad (1)$$

где  $k_z$ ,  $k_p$  – перпендикулярная и параллельная барьеру составляющие волнового вектора электрона соответственно,  $E$  – полная энергия электрона,  $m_i$  – его эффективная масса,  $E_G$  – ширина запрещенной зоны.

Величину тока определяем с учетом поперечной составляющей энергии туннелирующего электрона на основе транспортно уравнения

$$I(V) = \frac{4\pi \cdot m_i q}{h^3} \int_0^\infty dE [f_L(E) - f_R(E, V)] \int_0^{(m/m_i)E} dE_p P(E, E_p, V), \quad (2)$$

где  $E_p$  – компонента электронной энергии, параллельная плоскости туннельного барьера,  $m$  и  $m_i$  – эффективные массы электрона в электроде и широкозонном полупроводнике соответственно,  $q$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $f_L(E)$ ,  $f_S(E)$  – функции распределения Ферми – Дирака левого и правого электродов,  $P(E, E_p, V)$  – туннельная прозрачность барьера.

Для нахождения коэффициентов прохождения используется модель на основе метода фазовых функций. Модель учитывает параметры барьера, потенциал сил изображения, позволяет включать потенциальный рельеф границ раздела и в объеме широкозонного полупроводника. Суть метода фазовых функций в том, что для определения коэффициентов прохождения нет необходимости аппроксимировать потенциальный барьер прямоугольными потенциалами и сшивать полученные в

каждой области решения уравнения Шредингера. Для потенциалов достаточно сложного вида эта процедура является весьма трудоемкой, кроме того, затруднена оценка погрешности получаемых результатов. В методе фазовых функций вычисляется не сама волновая функция, а только ее изменение вследствие действия потенциала.

Для моделирования спин-зависимых коэффициентов прохождения используется уравнение Шредингера для каждой спиновой компоненты в виде

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_\sigma^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_\sigma^*} + U_0 - h_0 \sigma - qV(z) - q\varphi(z) + V_{sc}(z) \right] \psi_\sigma(z) = E \psi_\sigma(z), \quad (3)$$

где  $z$  – координата направления туннелирования;  $\sigma$  – индекс спина (спин-вверх и спин-вниз);  $V_{sc}$  – потенциал рассеяния. Эффективный потенциал равен в данном случае

$$U_{eff} = (2m_\sigma^* / \hbar^2) (U_0 + k_\parallel^2 - qV(z) - q\varphi(z) \pm V_{sc}(z)). \quad (4)$$

Коэффициент туннельного прохождения через барьер описывается уравнением

$$T_\sigma = \exp \left[ \frac{1}{k_\sigma} \int_0^d U_{eff}(z) [b_\sigma(z) \cos(2k_\sigma z) - a_\sigma(z) \sin(2k_\sigma z)] dz \right], \quad (5)$$

где функции  $a_\sigma$  и  $b_\sigma$  описываются уравнениями на основе метода фазовых функций

$$\frac{da_\sigma(z)}{dz} = \frac{U_{eff}(z)}{2k_\sigma} [-\sin(2k_\sigma z) - 2b_\sigma + (a_\sigma^2 - b_\sigma^2) \sin(2k_\sigma z) - 2a_\sigma b_\sigma \cos(2k_\sigma z)], \quad (6)$$

$$\frac{db_\sigma(z)}{dz} = \frac{U_{eff}(z)}{2k_\sigma} [\cos(2k_\sigma z) + 2a_\sigma + (a_\sigma^2 - b_\sigma^2) \cos(2k_\sigma z) - 2a_\sigma b_\sigma \sin(2k_\sigma z)]. \quad (7)$$

С помощью системы уравнений (2), (5), (6), (7) Были рассчитаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) в зависимости от положения уровня Ферми: уровень Ферми исследуемой

структуры лежит как в нижней части запрещенной зоны, так и в верхней ее части.

Зависимость туннельного тока от напряжения смещения на переходе для случая, когда  $E_F$  лежит выше середины запрещенной зоны представляет собой, как и следует ожидать, монотонно возрастающую функцию (рис. 1). Однако если  $E_F$  лежит ниже середины запрещенной зоны, то может возникать дополнительный канал через валентную зону широкозонного полупроводника. Плотность тока основного канала монотонно возрастает (рис. 1). Плотность тока дополнительного канала (рис. 2) для приложенного напряжения 0,1–3 В монотонно возрастает, однако при дальнейшем увеличении напряжения смещения до 5 В возникает максимум, после которого туннельный ток уменьшается, т. е. образуется область отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). Чем меньше толщина широкозонного полупроводника  $d$ , тем эффект ОДС ярче выражен.

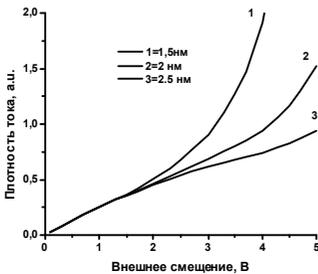


Рис. 1. ВАХ основного канала в зависимости от толщины широкозонного полупроводника для случая, когда  $E_F$  лежит ниже середины запрещенной зоны

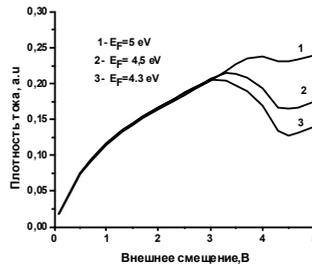


Рис. 2. ВАХ дополнительного канала в зависимости от расположения  $E_F$  для случая, когда  $E_F$  лежит ниже середины запрещенной зоны

Таким образом, когда уровень Ферми  $E_F$  структуры лежит ниже середины запрещенной зоны широкозонного полупроводника, в зависимости туннельного тока от

напряжения смещения  $V$  при  $qV > E_F$  возникают участки отрицательного дифференциального сопротивления.

Появление ОДС в данном случае связывается с возникновением дополнительного канала токопереноса через валентную зону [2]. Согласно закону дисперсии (1), наибольшее затухание в барьере испытывают состояния, расположенные посередине запрещенной зоны. Поэтому если уровень Ферми исследуемой структуры лежит в нижней части запрещенной зоны, то напряжение смещения  $V$  сдвигает уровни туннелирующих электронов в область меньшей барьерной прозрачности, что и является непосредственной причиной уменьшения туннельного тока и приводит к возникновению эффекта ОДС.

Рассчитано туннельное магнетосопротивление наноструктуры ферромагнетик – широкозонный полупроводник – ферромагнетик с учетом возникновения дополнительного канала токопереноса через валентную зону широкозонного полупроводника. Туннельное магнетосопротивление (ТМС) для основного канала монотонно убывает с 0,15 до 0,3 (рис. 3), а для дополнительного меняется почти незначительно (рис. 4).

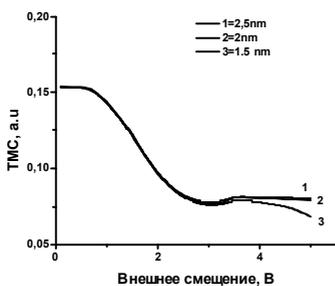


Рис. 3. ТМС основного канала в зависимости от толщины широкозонного полупроводника для случая, когда  $E_F$  лежит выше середины запрещенной зоны

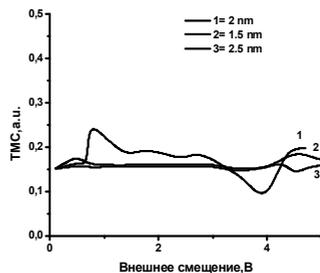


Рис. 4. ТМС дополнительного канала в зависимости от толщины широко-зонного полупроводника для случая, когда  $E_F$  лежит ниже середины запрещенной зоны

Для толщин широкозонного полупроводника 1,5 и 2,5 нм ТМС дополнительного канала практически постоянно. Для промежуточной толщины полупроводника 2 нм в ТМС дополнительного канала наблюдаются два экстремума в области смещений 1 В (0,25) и 4 – 4,3 В (0,1). Данные экстремумы обусловлены наличием максимального соотношения между максимумом и минимумом ВАХ в области ОДС при данной толщине.

### **Литература**

1. Бабилов В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. М.: Наука, 1976.
2. Хачатурова Т.А., Хачатуров А.И. Отрицательная дифференциальная проводимость туннельных структур металл-диэлектрик-металл // ЖЭТФ. 2008. Т. 134, вып. 5(11). С. 1006–1012.

## **THE NEGATIVE DIFFERENTIAL RESISTANCE IN FERROMAGNET/WIDE-GAP SEMICONDUCTOR/FERROMAGNET NANOSTRUCTURE**

**Sidorova T.N., Danilyuk A.L**

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
Minsk, Belarus

The model of charge carrier transport in ferromagnet – wide-gap semiconductor – ferromagnet nanostructure based on two-band Franz – Keine model and phase function method was proposed. The negative differential resistance was founded in case when Fermi level of the current structure is located below the midgap of the wide-gap semiconductor.

**POSSIBILITIES OF STUDYING OF NANOOBJECTS  
IN TECHNICALLY IMPORTANT MATERIALS  
AND NANOMATERIALS BY METHOD OF POSITRON  
ANNIHILATION SPECTROSCOPY**

**V.I. Grafutin<sup>1</sup>, E.P. Prokopev<sup>1</sup>, O.V. Ilyukhina<sup>1</sup>,  
V.A. Ilyukhin<sup>1</sup>, S.P. Timoshenkov<sup>2</sup>,  
V.Z. Petrova<sup>2</sup>, A.S. Timoshenkov<sup>2</sup>, A.Simov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Federal State Budget Institution «State Scientific Center of the Russian Federation – Institute for Theoretical and Experimental Physics», Moscow, Russia; [eprokopiev@mail.ru](mailto:eprokopiev@mail.ru)

<sup>2</sup>Federal state budget institution of higher professional education, National Research University of Electronic Technology. MIET, Moscow, Zelenograd, Russia

The article proves that one of the effective methods to define sizes of nanoobjects (vacancies, clusters of vacancies), free pore volumes, cavities and holes, and their concentration and chemical composition in annihilation place in nanomaterials and other technically important materials is positron annihilation spectroscopy (PAS) method. A brief review of experimental researches of nanoobjects in porous silicon, silicon and monocrystals of quartz irradiated by protons as well as in powders of quartz is given.

It is known [1], that positrons effectively probe free nanoobject volumes (basically vacancies, divacancies and pores) with the sizes  $\leq 1-100$  nm both in metals and alloys, and in semiconductors and porous systems. On the basis of model of movement of a particle in a plane limited by round cylindrical absolutely impenetrable wall [1–3] we receive more correct formulas for definition of radii  $R_c$  cylindrical (symbol)  $c$  and the specified formulas of radii spherical (symbol)  $sp$  of nanopores in the width  $a$

component of angular distribution of annihilation photons (ADAP)  $\theta_{1/2}$  and energies  $E_{1c}$  and  $E_{sp}$  of the basic parapositronium state, annihilated in pores in porous silicon and aluminium dioxide:

$$R_c[\overset{\circ}{\text{A}}] = \frac{21,1}{\theta_{1/2}[\text{mrad}]}, R_c[\overset{\circ}{\text{A}}] = \left( \frac{30,58}{E_{1c}(\text{eV})} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$R_{sp}[\overset{\circ}{\text{A}}] = \frac{16,6}{(\theta_{1/2})[\text{mrad}]}, R_{sp}[\overset{\circ}{\text{A}}] = \left( \frac{18,85}{E_{1,sp}(\text{eV})} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

where  $R$  and  $\theta_{1/2}$  are expressed in  $\overset{\circ}{\text{A}}$  and mrad accordingly. Let's note, that in formulas (1), (2) and further in (5), (6) numbers 16,6, 18,85, etc. have dimensions [ $\overset{\circ}{\text{A}}$ ] while value  $\theta_{1/2}$  in [mrad] actually is dimensionless.

In Tab. 1 shows parameters of investigated samples of porous silicon, features of their production and characteristic of ADAP spectra [1].

Consideration of the kinetic scheme of annihilation disintegrations and transformation of a positron and positronium states in a porous layer enables to obtain the relation between their speed of capture  $k_{tr}$  by pores and intensity components  $I_{g2}$  [1–3]

$$k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr}, \text{ s}^{-1}. \quad (3)$$

Here  $\lambda_{cr} \approx \lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  – speed of annihilation disintegration of parapositronium (p -  $Ps$ ), value  $I_{g2} \approx 0,015$  (see table) in [1] and  $\lambda_{cr}$  in the formula (3), we receive average speed of p -  $Ps$  capture by pores  $k_{tr} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

The size of speed of capture  $k_{tr}$  can be in turn certain on the basis of known expression

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \text{ s}^{-1}. \quad (4)$$

Here  $\sigma_{tr}$  – average value of section of capture by pores (defects) of positronium and a positron;  $v$  – speed of thermal positronium or a positron;  $N_{tr}$  – average concentration of pores (defects) (in porous (defective) area of a crystal), sensitive to thermal volumetric positronium and a positron states.

Table 1

**Parameters of investigated samples of porous silicon, features of their production and characteristic of ADAP spectra [1]**

Sample	Sample characteristics	$I_{g2} = S_{g1}/S_{sum}$	$I_{g1} = S_{g1}/S_{sum}$	$I_p = S_p/S_{sum}$	Note
164(1)	Monocrystall		0.335± 0.031	0.665± 0.035	
PR86	Pore Si, <111>, SDB-0,03, h=360–370 mc, HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH= 2:1, J=20 mA/sm <sup>2</sup>	0,015± 0,003	0,493± 0.052	0,492± 0,044	Porosity 45% ±3%

Notes: h – thickness of silicon plates, <111> – their crystallographic orientation, SDB – 0,03 – mark of silicon plates alloyed by B with specific resistance 0,03 ohm·sm,  $I_g = S_{gi}/S_{sum}$  (i = 1,2) – intensity of gauss components, and  $I_p = S_p/S_{sum}$  – intensity of parabolic component in ADAP spectra (the  $S_{sum}$  – total area of experimental ADAP spectrum, and  $S_{gi}$  and  $S_p$  – respectively areas of gauss and parabolic components in this spectrum). J – current density.

Thus, from the resulted expressions it is possible to define sizes  $k_{tr}$ ,  $N_{tr}$  and  $R_{tr}$  if such parameters are known, as well as  $\lambda_1$ ,  $\sigma_{tr}(i)$ ,  $v$ . Average thermal speed of positronium and a positron at a room temperature  $T = 293K$  was estimated under the formula  $v = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 7,52 \cdot 10^6$  cm/s, for a positron

$\nu \approx 1,05 \cdot 10^7$  cm/s, where  $k_0$  – Boltzman constant,  $m_+^* \approx 2m_0$  – effective mass of positronium,  $m_+^* \approx m_0$  – effective mass of a positron,  $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$  g – mass of a free positron. We assume that section of capture of positrons and positronium by pores to equally average value of geometrical section of pore (defect)  $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 = 1,26 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>. Having certain by us above value  $R_{tr} \approx 2 \cdot 10^{-7}$  cm,  $k_{tr}$  and  $\nu$ , have defined under the formula (3) average value of the centers of p - Ps capture in a porous layer of silicon  $N_{tr} \approx 1,27 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>.

Thus for experimental value in porous silicon  $\theta_{1/2} = 0,8$  mrad (see tab. 1), average value of radius of cylindrical pores has been received:  $R \approx 26,4$  Å  $\approx 3$  nm. Their concentration in a porous layer has appeared equal to  $\sim 5,6 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. Approach of spherical pores gives size  $R_{sp} \approx 20,75$  Å  $\approx 2$  nm and  $N_{sp} \sim 1,3 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>.

Experiments have shown [1–3], that the basic part of positrons is in porous silicon from positron states no positronium type in volume of pores annihilated. We shall consider, that such type positron states are the positrons localized in volume of pores in the same way, as well as positronium atoms. In this case formulas (1) and (2) will be transformed in

$$R_c[\text{Å}] = \left( \frac{61,1}{E_{1,sp}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$R_{sp}[\text{Å}] = \left( \frac{37,7}{E_{1,sp}(eV)} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

Investigated by a method by positron annihilation spectroscopy (PAS) samples of porous silicon in the sizes  $10 \times 20 \times 10$  mm<sup>3</sup> have been cut out from the whole plates of silicon p-type with orientations  $\langle 111 \rangle$ . For researches two samples designated by us as 164 (1) (the initial

monocrystal sample), PR86, PR16, PR17 (the sample of porous silicon received by a method of electrochemical processing in solution HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH have been chosen, at force of current J=20 mA/cm<sup>2</sup>). Parameters of investigated plates of silicon and the basic characteristics of ADAP spectra are resulted in tab. 2.

Table 2

**Characteristics of ADAP spectra of investigated samples of porous silicon of p-type and parameters of cylindrical pores**

Sample №	$I_g=S_g/S_{sum}$	$I_p=S_p/S_{sum}$	$k_{tr} \cdot 10^{-9}, s^{-1}$	$R_{tr}$ Å	$N_{tr} \cdot 10^{-15},$ cm <sup>-3</sup>
164(1)	0.335±0.031	0.665±0.035			
PR86	0.493±0.052	0.492±0.044	7.21	13	1.31
PR16	0.483 ±0.045	0.517±0.041	6.76	13	1.23
PR17	0.511 ±0.051	0.489±0.044	8.00	13	1.55

From tab. 1 the difference between intensities of gauss components  $I_g$ (oxidized), that is the oxidized plates of silicon, and  $I_g$  (not oxidized) (the initial not oxidized plate) in ADAP spectra, can be written down in the form of

$$\Delta I_g = I_g \text{ (oxidized)} - I_g \text{ (not oxidized)} = k_{tr} \tau_1 . \quad (7)$$

That is average value of speed of capture by pores makes size

$$k_{tr} = \Delta I_g / \tau_1 . \quad (8)$$

Let's estimate the value of  $k_{tr}$  under the formula (8), for value  $\Delta I_g = 0,665 - 0,493 = 0,172$  [1]. With this value  $\Delta I_g$  under the formula (8)  $k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr} = 7,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  for value  $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  the next value is received:  $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . The size of pores and energies in a annihilation place on external valent electrons  $E$  can be found also, using only ADAP data. Thus, on energy in a annihilation

place on external valent electrons  $E$  it is possible to find also radiuses of pores, using only ADAP data. For this purpose we shall result the expression connecting energy of annihilated electron-positron pair with  $\theta_{1/2}$  ( $FWHM$  (full width half-maximum)) [1]

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2. \quad (9)$$

Here  $E$  is energy in eV, and  $(\theta_{1/2})_g$  – ( $FWHM$  (full width half-maximum)) full width of ADAP curve in mrad. So for samples of silicon the measured size  $(\theta_{1/2})_g$  has made 11,1 mrad and average energy of annihilation electron-positron pairs, equal to  $E = 8,5$  eV, is corresponds to it and it is caused by average energy of electrons on an external environment of atom of silicon on a wall of a pore which can be accepted equal to energy of electron on an external environment of the isolated atom of silicon. Thus it is considered, that up to annihilation a positron and positronium are in pore thermal and the measured energy is defined, basically, energy of electron. Tabulated value of energy for  $Si(3p^2 - 3^3 P_0)$  an electronic external environment of silicon  $E(Si) = 8,1517$  eV [1–3]. As we see, the consent of these sizes energies  $E$  and  $E(Si)$  quite satisfactory. Thus, positrons are basically on external valent electrons of silicon atoms of "wall" of a pore annihilated. It is possible to believe, that the difference of sizes  $E - E(Si) = 0,35$  eV is caused by the contribution of energy of bond of the positron which is being a pore in energy of annihilated electron-positron pairs. In this case for definition of the size of cylindrical pores it is rational to use expression (3)

$$R_c = \left( \frac{61,1}{E - E(Si)} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

Thus, at value  $E = E - E(Si) = 0,35$  eV for the size of pores is equal to 13,2 Å. Further with value  $R_{tr} \approx 13,2$  Å have defined average value of section of positron capture by defects  $\sigma_{tr} \approx 5,5 \cdot 10^{-14}$  of  $\text{cm}^2$ . For estimations of average values of

concentration of pores have accepted  $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sigma_{tr} \approx 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$  and  $v \approx 10^7 \text{ cm/s}$ . Have received value of concentration of pores  $N_{tr} = k_{tr} / v \cdot \sigma_{tr} \approx 1,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Knowing the general porosity (45 %) [1] and average volume of a pore, we can estimate concentration of pores from simple geometrical reasons and, having compared it with calculated  $N_{tr}$  to check up reliability of accepted assumptions. Certain by us under the formula (2) average size of pores  $R_{tr} \approx 3 \text{ nm}$  there corresponds their average volume  $V_{tr} = \pi R_{tr}^2 \cdot h \approx 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ of cm}^{-3}$ , here  $h$  – thickness of a layer of porous silicon. For a case of «dense packing» such pores their concentration proceeding from size of the general porosity 0,45 could be equal to:  $N_{tr}^G \sim 0,45 / (V_{tr} = 2,8 \cdot 10^{-16}) = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Divergences of size  $N_{tr}^G$  with us the certain concentration  $N_{tr} = 1,4 \cdot 10^{15} \text{ of cm}^{-3}$  it is not so great. Thus, the samples of porous silicon studied by ADAP method represent microporous cylindrical nanoobjects with sizes of the order 1–3 nanometers and concentration  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

## References

1. Chaplygin Yu.A., Grafutin V.I., Svetlov-Prokopiev E.P., Timoshenkov S.P. Positronics and Nanotechnologies: Possibilities of Studying Nano-objects in Technically Important Materials and Nanomaterials. In book: Advances in Nanotechnology. Vol. 1. New York: Nova Science Publishers, 2010. P. 191–208.

2. Grafutin V.I., Prokopiev E.P., Timoshenkov S.P., Funtikov Yu.V. Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov. 2009. Vol. 75, №6. P. 27–36.

3. Grafutin V.I., Prokopev E.P., Timoshenkov S.P., Funtikov Yu.V., Chaplygin Yu.A. Possibility of using positron annihilation spectroscopy and a number of Electrophysical Methods for research of nanoeffects in oil and gas industry.

## **ВОЗМОЖНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ НАНООБЪЕКТОВ В ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ АНИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**<sup>1</sup>Графутин В.И., <sup>1</sup>Прокопьев Е.П., <sup>1</sup>Илюхина О.В.,  
<sup>1</sup>Илюхин И.А., <sup>2</sup>Тимошенко С.П., <sup>2</sup>Петрова В.З.,  
<sup>2</sup>Тимошенко А.С.**

<sup>1</sup>Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение,  
Государственный Научный Центр Российской Федерации –  
Институт Теоретической и Экспериментальной Физики».  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное  
Учреждение Высшего Проффессионального Образования,  
Национальный Исследовательский Университет Электронной  
Технологии. МИЭТ. Москва, Зеленоград, Россия

Показано, что одним из эффективных методов определения размеров нанобъектов (вакансий, кластеров вакансий), свободных объемов пор, полостей и дырок, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в наноматериалах и других технически важных материалов является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Дан краткий обзор экспериментальных исследований этим методом нанобъектов в пористом кремнии, кремнии и монокристаллах кварца, облученных протонами, а также в порошках кварца.

## **ИЗМЕНЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ НАНОПЛЕНОК TiO<sub>2</sub> С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag И Au**

**Н.Е. Корниенко, Т.О. Буско, Н.П. Кулиш**

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
г. Киев, Украина; [nikkorn@univ.kiev.ua](mailto:nikkorn@univ.kiev.ua); [tbusko@gmail.com](mailto:tbusko@gmail.com);  
[mpkulish@ukr.net](mailto:mpkulish@ukr.net)

Установлены немонотонные зависимости интенсивностей колебательных линий в спектрах комбинационного рассеяния нанопленок TiO<sub>2</sub>, в том числе с наночастицами Ag и Au, от дозы D облучения ионами Ti<sup>+</sup> (140 кэВ). Возрастание интенсивности в 1,3–1,5 раза для пленок TiO<sub>2</sub> при D = 10<sup>12</sup>–10<sup>13</sup> ион/см<sup>2</sup> связано с улучшением структуры пленок при малых дозах. Изучено усиление низкочастотных электронных полос с ростом дозы. Их сильное усиление при отсутствии наночастиц Ag и Au показывает, что влияние плазмонов не является основным и главную роль играет колебательно-электронное взаимодействие.

### **Общий анализ проблемы и методика эксперимента**

Диоксид титана является широкоизвестным катализатором благодаря высокой химической стабильности. Для повышения каталитической активности TiO<sub>2</sub> и смещения фотоактивности в видимую область осуществлялось его допирование наночастицами Ag и Au (~20 нм). Нанопленки анатаза TiO<sub>2</sub> толщиной ~200 нм получались по золь-гель методике на подложках из кристаллического Si(100). Для изучения изменений свойств как чистых нанопленок TiO<sub>2</sub>, так и композитных систем TiO<sub>2</sub>/Ag,Au при облучении ионами Ti<sup>+</sup> с энергией 140 кэВ использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР изучались с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 с

охлаждаемым ССD-детектором при возбуждении излучением 488 нм (мощность 1–2 мВт, диаметр ~1 мкм). Дозы ионного облучения  $D$  изменялись от  $10^{12}$  до  $5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>.

В данной работе изучены изменения при радиационном облучении как локальных дефектов, так и изменения коллективных колебательных мод, которые показывают изменение глобальных свойств вещества. Наряду со статической структурой вещества (рентгеновская дифракция, электронная микроскопия) по колебательным спектрам исследовалась атомная динамика наносистем, а на основании изучения фотокаталитической активности нанопленок  $TiO_2$  при разложении красителя родамина Б и широких электронных полос (ЭП) в спектрах КР изучалась динамика колебательных и электронных возбуждений.

### **Повышение роли нелинейных колебательных и колебательно-электронных взаимодействий в наноматериалах**

Для глубокого понимания природы физико-химических процессов в наноматериалах, в том числе после радиационного облучения, важное значение имеют развитые нами представления о сильных колебательно-электронных взаимодействиях (КЭВ) и возникновении принципиально новых электронных состояний (ЭС) в запрещенной зоне диэлектриков и полупроводников [1–3]. Сильные КЭВ связаны с нелинейным резонансным взаимодействием коллективных колебательных мод и генерацией высших колебательных состояний. Последние приближаются к ЭС и эффективно взаимодействуют с ними. Это приводит к изменению ЭС, что в свою очередь проявляется сильными изменениями колебательных полос и усилением межчастичных взаимодействий [1–3]. Характерной особенностью рассматриваемых КЭВ является возникновение широких ЭП в области существенно более узких колебательных полос, что связано с нарушением адиабатического приближения. Для областей вблизи дефектов кристаллической

структуры, как и для приграничных и поверхностных атомов в наноструктурах, характерен повышенный ангармонизм колебаний, что ведет к усилению нелинейных восприимчивостей и эффективному взаимодействию колебательных мод. Важная роль радиационного облучения материалов состоит в повышении общей колебательной нелинейности среды, что усиливает нелинейное взаимодействие колебательных мод и эффекты КЭВ.

### **Немонотонные дозовые зависимости интенсивностей колебательных полос $\text{TiO}_2$ (эффект малых доз)**

Изучаемая модификация  $\text{TiO}_2$  анатаза имеет тетрагональную симметрию  $D_{4h}^{19}$  и 2 формульные единицы в элементарной ячейке – в его спектре КР проявляются 6 основных линий:  $A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$  и  $3E_g$ . Особенностью анатаза является наиболее интенсивная в спектре КР низкочастотная колебательная мода  $E_{g(1)}$  около  $\nu_1 = 143 \text{ см}^{-1}$ . Она соответствует колебаниям мостиков, образованных сочлененными октаэдрами  $\text{TiO}_6$ , и очень чувствительна к изменению ЭС при радиационном облучении и добавлении наночастиц Ag, Au. В рутиле эта линия, как и линия  $\nu_2$  анатаза, очень слабая. Для удобства колебательные моды анатаза нумеруем в порядке возрастания частоты, как это показано на вставке рис. 1, а. Отметим, что перекрывающиеся полосы колебаний анатаза  $A_{1g}$  и  $B_{1g}$  в области интенсивной линии  $\nu_{Si} = 520 \text{ см}^{-1}$  подложки обозначены одной частотой  $\nu_4$ . В спектре КР кроме интенсивной линии  $\nu_{Si}$  наблюдается полоса обертона поперечных акустических мод  $2TA(Si) \sim 300 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 состояния пленок в порядке возрастания ионной дозы  $D$  последовательно обозначаются (1)–(5).

Нами обнаружены аномально сильные немонотонные зависимости интенсивностей колебательных полос  $\nu_1 = 143$ ,  $\nu_3 = 396$  и  $\nu_5 = 638 \text{ см}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  от дозы облучения. Зависимости нормированных на начальные значения пиковых интенсивностей  $I_{\text{max}}(D = 0)$  колебательных полос  $\nu_i$  ( $i = 1, 3, 5$ ) от

приведенной дозы ионного облучения  $D/D_{\min}$  ( $D_{\min}=10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>) показаны на рис. 1, а. При малых дозах ( $10^{12}$ - $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>) интенсивности полос в спектре TiO<sub>2</sub> возрастают в 1,3–1,5 раза, а при дозах больше  $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> – существенно ослабляются до уровня меньше  $I_{\max}(D=0)$ . Это связано с двумя противоположными тенденциями: разупорядочением среды с ростом концентрации дефектов и ее упорядочением в результате усиления колебательной нелинейности. Последнее приводит к генерации высших колебательных состояний, а также к изменению ЭС, включая усиление степени ковалентности химических связей, что подтверждается возрастанием производных электронных поляризуемостей по колебательным координатам:  $I_{\max} \sim (da/dq)^2$ . При сильной дефектности образцов при  $D \gg D_{\min}$  ослабляется пространственное накопление нелинейных волновых взаимодействий и усиливается ионный характер межчастичных связей. Таким образом, развитие волновой концепции радиационного материаловедения позволило впервые понять природу улучшения свойств среды при радиационных воздействиях (эффект малых доз).

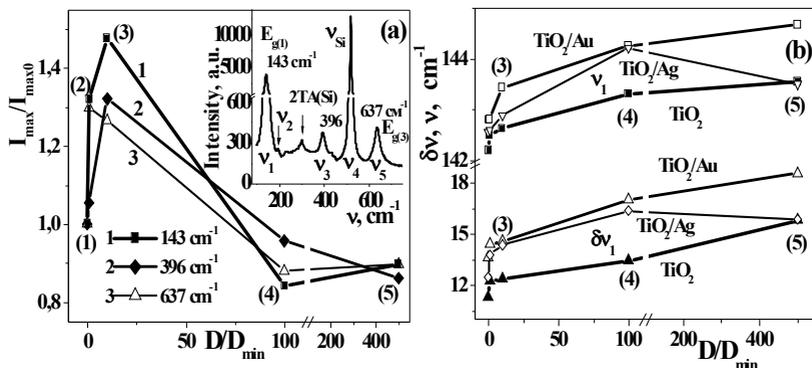


Рис. 1. Сравнение зависимостей пиковых интенсивностей линий  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_5$  для нанопленок TiO<sub>2</sub> (а), а также частотного положения линий КР и их полуширин  $\delta\nu$  для колебания  $\nu_1$  пленок TiO<sub>2</sub> и композитов TiO<sub>2</sub>/Ag, Au от приведенной дозы ионного облучения  $D/D_{\min}$  (б)

## Проявление колебательно-индуцируемых электронных полос в спектре комбинационного рассеяния

Сравнение колебательно-индуцированных ЭП в спектрах КР нанопленок  $\text{TiO}_2$  и композита  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  при дозах  $D = 0$  и  $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> показано на рис. 2, а. Видно, что при ионном облучении возникают широкие ЭП в области колебательных полос  $\nu_{3,4,5}$  и 2TA. Они присутствуют также в исходных композитах  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ . Наночастицы Ag и Au способствуют усилению высокочастотной области этих полос, что связано с их плазмонными резонансами и подтверждает электронную природу широкополосного фона КР [2]. С ростом ионной дозы  $D$  интенсивности новых ЭП нанопленок  $\text{TiO}_2$  возрастают и их максимумы смещаются в сторону больших  $\nu$ . Численное изучение структуры ЭП нанопленки  $\text{TiO}_2$  при  $D_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> показало, что ее главная составляющая хорошо описывается функцией Гаусса (вставка на рис. 2, б) и содержит крыло Рэля и постоянную величину.

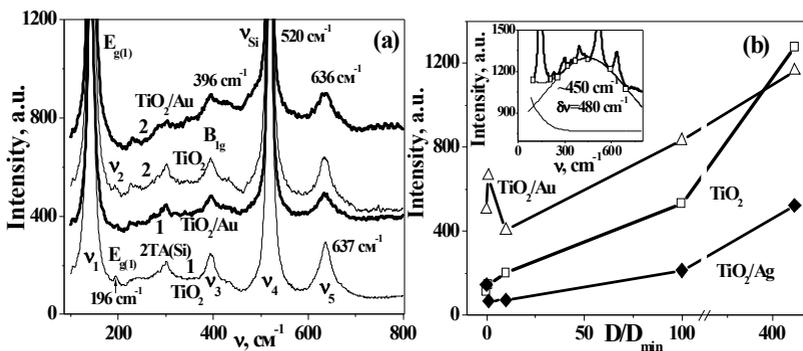


Рис. 2. Сравнение спектров КР нанопленок  $\text{TiO}_2$  и с наночастицами Au в исходном состоянии (1) и при  $D = 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> (2) (а), а также дозовые зависимости максимальной интенсивности новых ЭП нанопленок  $\text{TiO}_2$  и композитов  $\text{TiO}_2/\text{Au}, \text{Ag}$  и структура ЭП нанопленки  $\text{TiO}_2$  при  $D_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> (вставка) (б)

Дозовые зависимости максимумов интенсивностей новых ЭП показаны на рис. 2, б. Для чистых пленок  $\text{TiO}_2$

интенсивность ЭП в спектрах КР монотонно возрастает с ростом  $D$ . В пленках  $TiO_2$  с наночастицами Ag и Au их плазмонные возбуждения способствуют усилению коллективизации ЭС при  $D = 0$ , а облучение  $\sim 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к ослаблению как колебательных, так и электронных полос. Это указывает на различные механизмы влияний плазменных резонансов и ионного облучения. Максимальная интенсивность новых ЭП при отсутствии наночастиц Ag, Au показывает, что влияние плазмонных резонансов не является определяющим и основную роль играет усиление нелинейного взаимодействия колебательных мод и сильные КЭВ, что подтверждается сильным усилением составных тонов и обертонов при заметном ослаблении основных колебательных полос.

### **Литература**

1. Корниенко Н.Е. Эффекты сильного фонон-электронного взаимодействия 1. Открытие электронных полос нового типа // Вестник Киевского ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2006. № 3. С. 489–499.
2. Корниенко Н.Е. Природа широкополосного фона в спектрах комбинационного рассеяния света // Вестник Киевского ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2008. № 3. С. 248–256.
3. Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P. and Pavlenko E.L. Fine Band Structure of the Vibrational Spectra of Fullerite  $C_{60}$  and Enhancement of Intermolecular Interaction in High Temperature Phase // Optics and Spectroscopy. 2010. Vol. 109, No. 5. P. 742–752.

# **THE CHANGE IN VIBRATION AND ELECTRON STATES OF TiO<sub>2</sub> NANOFILMS WITH Ag AND Au NANOPARTICLES AT IRRADIATION**

**N.E. Kornienko, T.O. Busko, N.P. Kulish**

Kiev National Taras Shevchenko University, Kiev, Ukraine

The nonmonotonic dependence of the intensities of vibrational lines in the Raman scattering of TiO<sub>2</sub> nanofilms, including Ag and Au nanoparticles, from the irradiation dose  $D$  by Ti<sup>+</sup> (140 keV) ions was established. The increase of the intensity in 1.3–1.5 times for TiO<sub>2</sub> films at  $D = 10^{12} - 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> related with improved of films structure at low doses. The enhancement of low-frequency electronic bands with dose increasing was study. It was shown that the effect of plasmon is not a major and the vibrational-electronic interaction plays the main function.

## ПРОЯВЛЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНЫХ ФАЗ ПОЛИЭТИЛЕНА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

**Н.Е. Корниенко, О.С. Нечипоренко, Т.М. Пинчук-Ругаль,  
Н.П. Кулиш**

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
г. Киев, Украина; nikkorn@univ.kiev.ua;  
pinchuk\_tatiana@ukr.net; mpkulish@ukr.net

Изучено проявление нанокристаллической и аморфной фаз полиэтилена в полосах валентных  $\nu_{CH}$  и деформационных  $\nu_8$  коллективных колебаний  $CH_2$  групп в спектре комбинационного рассеяния и полосе ИК поглощения обертона  $2\nu_{CH}$ . По изменению характеристик КР полосы  $\nu_{CH}$ , фактор группового расщепления  $1123-1129\text{ см}^{-1}$  поперечных скелетных колебаний  $\nu_{CC}$  молекулярных цепей  $C_2nH_{2n+2}$ , а также характеристик индуцированных электронным облучением (1,8 МеВ, дозы 1–472 Мрад) широких электронных полос изучены различные этапы упрочения кристаллической структуры ПЭ.

### **Введение и анализ проблематики**

Полимерные материалы благодаря существованию дисперсии фононных веток  $\omega(k)$  для отдельных молекул по сути представляют особое состояние вещества. Характерной особенностью организации макромолекул в конденсированном состоянии является существование множества колебательных резонансов (МКР), что подтверждается результатами выполненных нами квантово-химических расчетов. МКР обнаружены нами в фуллерите  $C_{60}$  [1] и должны играть важнейшую роль в ДНК и белках. Колебательные резонансы значительно усиливают нелинейное взаимодействие колебательных мод и колебательно-электронные взаимодействия (КЭВ) [2]. КЭВ приводят к

возникновению новых электронных полос (ЭП) в запрещенной зоне диэлектриков [2 и др.]. Из-за аномальной нелинейности и сильных КЭВ однородные состояния твердых полимеров становятся неустойчивыми и одновременно сосуществуют кристаллические и аморфные фазы (АФ). Нонокристаллиты (НК)  $\sim 10$  нм – это упорядоченные состояния молекулярных цепей, например полиэтилена (ПЭ)  $C_2nH_{2n+2}$  с диффузными границами, которые переходят в АФ. В предельном случае высокоориентированных кристаллических образов роль АФ играет система дефектов. В настоящей работе на основе методов колебательной спектроскопии изучаются проявления НК и нескольких аморфных фаз ПЭ и их изменение при высокоэнергетическом электронном облучении.

### **Спектральные проявления колебательных мод кристаллической и аморфной фаз полиэтилена**

Спектры комбинационного рассеяния (КР) изучались на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с охлаждаемым CCD-детектором при возбуждении излучением 488 нм, ИК-спектры – на Фурье-спектрометре Nicolet FT-IR. Использовались дозы электронного облучения D (энергия 1,8 МеВ) 1, 5, 20, 70, 200 и 472 Мрад. Часть из полученных и численно обработанных фрагментов спектров КР и ИК поглощения в областях характерных колебательных полос показана на рис. 1. На рис. 1, а приведены полосы поперечных (ТО) скелетных  $\nu_{CC}$  и колебательно-вращательных (твистовых)  $\nu_{Tw}$  колебаний системы  $CH_2$  групп молекулы ПЭ. Дублетность полосы (линии 1123 и 1129  $cm^{-1}$ ) связана с фактор-групповым расщеплением в результате наличия в элементарной ячейке кристалла ПЭ двух молекул. Именно линия 1123  $cm^{-1}$  является характерной линией кристалличности. При дозе 1 Мрад она заметно усиливается по сравнению с исходными образцами, а при 20 Мрад – почти в два раза превышает линию 1129  $cm^{-1}$ , что показано на вставке рис.1, а. Это, а также уменьшение полуширины  $\delta\nu$  с 3,25 до 2,5  $cm^{-1}$  количественно характеризует возрастание степени

кристалличности  $\chi$ . В полосах  $\nu_{CC}$  и  $\nu_{TW}$ , равных  $1296\text{ cm}^{-1}$ , вместе с узкими линиями НК наблюдаются более широкие высокочастотные (ВЧ) полосы  $1134$  и  $1302\text{ cm}^{-1}$ . Они относятся к АФ, что доказывается регистрацией в расплаве ПЭ ( $240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4\text{ кбар}$ ) широкой полосы – около  $1305\text{ cm}^{-1}$  [3].

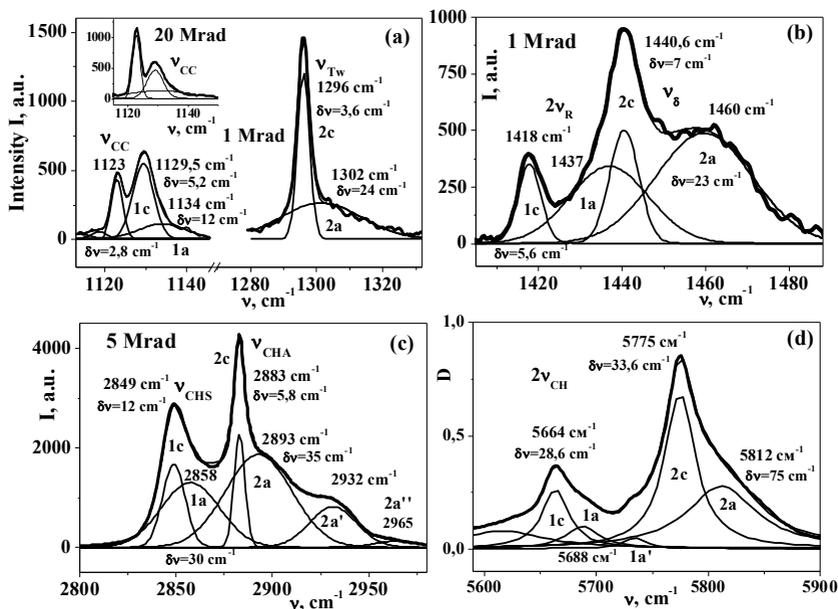


Рис.1. Формы колебательных полос в спектрах КР (а, b, c) и ИК-поглощения (d) и результаты их численного разложения на отдельные компоненты гауссовой или лоренцевой ИК-формы для скелетных  $\nu_{CC}$  и твистовых  $\nu_{TW}$  колебаний (а), деформационных  $\nu_{\delta}$  (b), валентных колебаний  $\nu_{CH}$  (c) и их обертона (d). Дозы электронного облучения указаны на рисунках

Существенно более четко АФ ПЭ проявляется в области деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  групп  $\nu_{\delta}$  и валентных колебаний  $\nu_{CH}$  длин С-Н связей, что показано на рис.1b и 1c. В области  $\nu_{\delta}$  наряду с узкими линиями кристаллов (1c и 2c)  $1440,6$  и  $1418\text{ cm}^{-1}$  (обертон маятниковой моды  $\text{CH}_2$  групп  $\nu_{R}-721\text{ cm}^{-1}$ ) наблюдаются довольно интенсивные широкие ВЧ-полосы  $1437$  и  $1460\text{ cm}^{-1}$ , которые относятся к АФ, поэтому они обозначены 1a и 2a). По ВЧ-

полосе  $1460 \text{ см}^{-1}$  в работе [4] вместе с рентгеновской дифракцией определялась величина  $\chi$ . Полоса валентных колебаний в спектре КР детально изучалась в [5], однако при этом она раскладывалась на 4 компоненты, которые соответствуют линиям 1с, 2с, 2а и 2а', причем линии 1с, 2с относились к осно-вным колебаниям, а 2а и 2а' – к линиям 2-го порядка, а не к АФ. Вместе с тем наблюдение аналогичных ВЧ-компонент в области всех полос КР, а также в полосе обертона  $2\nu_{\text{CH}}$  (см. рис.1, d), где вместе с узкими линиями  $5564$  и  $5775 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются ВЧ-линии  $5688$  и  $5812 \text{ см}^{-1}$ , позволяет уверенно отождествлять все широкие ВЧ-компоненты с колебательными модами АФ. С использованием спектров двух производных для сложной полосы  $\nu_{\text{CH}}$  на рис. 1, с ( $D = 5 \text{ Мрад}$ ) можно доказать достоверное наличие всех шести полос. Полосы  $2849$  и  $3883 \text{ см}^{-1}$  (1с, 2с) относятся соответственно к симметричным  $\nu_{\text{CHS}}$  и антисимметричным  $\nu_{\text{CHA}}$  колебаниям С-Н связей. Им соответствуют широкие полосы  $2858$  и  $2893 \text{ см}^{-1}$  колебаний  $\nu_{\text{CHS}}$  и  $\nu_{\text{CHA}}$  в АФ (полосы 1а и 2а).

На основе детальных спектральных исследований нами впервые обнаружено существование нескольких АФ. Известно, что в образцах ПЭ высокого давления могут сосуществовать орторомбическая и моноклинная кристаллические модификации. Наблюдение на рис. 1, с двух дополнительных ВЧ-полос – 2а' и 2а'' с частотами  $2932$  и  $2965 \text{ см}^{-1}$  с отличающимися дозовыми зависимостями  $\nu(D)$  и  $\delta\nu(D)$  не позволяет относить их к одной АФ. Кроме того, подобны ВЧ компоненты можно выделить в спектре обертона  $2\nu_{\text{CH}}$  на рис. 1, d, а также в области  $\nu_{\delta}$  (рис. 2, b). Развиваемая концепция позволяет естественным образом объяснить широкую температурную область плавления полимерных веществ. В частности, в работе [4] вместе с резким эндотермическим пиком дифференциальной сканирующей калориметрии при  $124 \text{ }^\circ\text{C}$  (плавление кристаллитов ПЭ) можно выделить еще три широких экстремума вблизи  $45$ ,  $104$  и  $118 \text{ }^\circ\text{C}$ , которые соответствуют плавлению трех различных АФ.

Путем численной обработки колебательных спектров установлено, что в полосе  $\nu_{CH}$  частоты максимумов полос 1а и 2а достигают максимальных значений 2858 и 2893  $\text{см}^{-1}$  при 5 Мрад по сравнению с минимальными значениями 2850,9 и 2886,8  $\text{см}^{-1}$ . Это, а также сужение полосы 2а и расширение полос 1с и 2с в области  $\nu_{CH}$  указывают на радиационное упрочнение основной АФ. Кроме того, показано, что пиковые интенсивности линий  $\nu_{CC}=1123\text{--}1129$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{Tw}=1296\text{--}1303$   $\text{см}^{-1}$  достигают максимумов при дозах 1 и 20 Мрад, что связано с упрочнением НК.

### Радиационное индуцирование новых электронных полос

Как известно, сильные КЭВ приводят к возникновению принципиально новых электронных состояний в запрещенной зоне диэлектриков [2 и др.]. Сильное усиление широких ЭП в спектре КР при радиационном облучении ПЭ демонстрируется рис.2а. Можно выделить низкочастотную ЭП F1 в области акустических мод ПЭ, полосу F2 – в области средних частот, а также более слабую ЭП около интенсивной полосы  $\nu_{CH}$ . Интегральная интенсивность ЭП в спектре КР значительно превышает интегральную интенсивность всех полос КР, что показывает важность КЭВ и особые свойства аморфнокристаллических наносред.

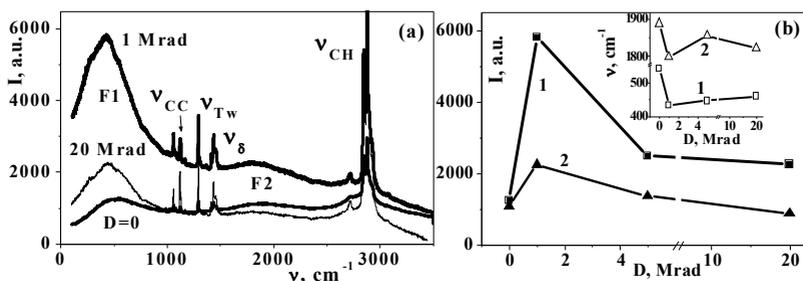


Рис. 2. Спектры КР ПЭ при  $D = 0, 1$  и  $20$  Мрад (а) и дозовые зависимости интенсивностей и частот максимумов двух радиационно-индуцируемых электронных полос F1,2 (б)

Дозовые зависимости максимумов ЭП F1,2 и их частот показаны на рис. 2 б. Следует отметить их подобие с

максимумами линий  $\nu_{CC}=1123-1129 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{Tw}=1296-1303 \text{ см}^{-1}$  при дозе 1 Мрад. Минимумы частот ЭП F1,2 коррелируют с минимумами частот аморфных полос 1а и 2а в области валентной полосы  $\nu_{CH}$  и минимумами полуширин  $\delta\nu$  для линии  $1129 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, спектральные исследования показали существование новых нелинейно-квантовых и колебательно-электронных закономерностей в физике полимерных сред.

### Литература

1. Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A. Fine Band Structure of the Vibrational Spectra of Fullerite C<sub>60</sub> and Enhancement of Intermolecular Interaction in High-Temperature Phase // Optics and Spectroscopy. 2010. Vol. 109, № 5. P. 742–752.

2. Корниенко Н.Е. Эффекты сильного фонон-электронного взаимодействия 1. Открытие электронных полос нового типа, Вест-ник Киевского ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2006. № 3. С. 489–499.

3. Eckel R., Schwickert H., Budack M. and Strobl G.R. Raman Spectrum of High Pressure Phase of Polyethylene // Polymer Bulletin. 1982. Vol. 6. P. 559–564.

4. Lagaro J.M., Lo'pez-Quintana S., Rodriguez-Cabello J.C., Merino J.C., Pastor J.M. Comparative study of the crystalline morphology present in isotropic and uniaxially stretched "conventional" and metallocene polyethylenes // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 2999–3010.

5. Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Gordeyev S.A., Pashinin P.P. and Nikolaev D.P. Raman Scattering in Oriented Polyethylene: The C-H Stretching Region // Laser Physics. 2001. Vol. 11. P. 86–93.

# THE EXHIBITION OF THE NANOCRYSTALLINE AND AMORPHOUS PHASES OF POLYETHYLENE IN THE VIBRATIONAL SPECTRA

**Kornienko N.E, Nychyporenko O.S., Pinchuk-Rugal T.M**

Taras Shevchenko National University of Kiev, Kiev, Ukraine

The exhibition of the nanocrystalline and amorphous phases of polyethylene (PE) in the valence  $\nu_{\text{CH}}$  and deformation  $\nu_8$  bands of collective vibrations of  $\text{CH}_2$  groups in the Raman scattering and the IR absorption overtone  $2\nu_{\text{CH}}$  band were investigated. To change of the Raman  $\nu_{\text{CH}}$  band characteristics the group splitting factor of  $1123\text{--}1129\text{ cm}^{-1}$  of cross-skeletal molecular chains vibrations  $\text{C}_2\text{nH}_{2\text{n}+2}$  and characteristics induced by electron irradiation (energy of 1.8 MeV, the dose of 1–472 Mrad) of the wide electronic bands, the various stage crystalline strengthening of PE structure were studied.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ОСАЖДЕННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ Co-Sb

**Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко,  
Р.А. Шкарбань, Е.В. Фигурная**

Национальный технический университет Украины «Киевский  
политехнический институт», Киев, Украина

[y.makogon@kpi.ua](mailto:y.makogon@kpi.ua)

Исследовано влияние условий осаждения (температура подложки 200 °С) на формирование фазового состава и структуры в наноразмерных пленках  $\text{CoSb}_x$  (30 нм), (где  $x = 1,8-4,2$ ) на окисленном монокристаллическом кремнии. Установлено, что пленки после осаждения находятся в поликристаллическом состоянии без текстуры. Увеличение концентрации Sb от 64,5 до 74,6 ат. % приводит к переходу от однофазного состояния из антимонида  $\text{CoSb}_2$  к двухфазному состоянию из антимонидов  $\text{CoSb}_2$  и  $\text{CoSb}_3$ , а выше 76,1 ат. % – из фазы  $\text{CoSb}_3$  и кристаллической фазы свободной Sb. Формирование фазового состава в наноразмерных пленках  $\text{CoSb}_x$  (30 нм), где  $x = 1,8-4,2$ , происходит в той же последовательности, как это предусмотрено диаграммой фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb.

Термоэлектричество – приоритетное направление развития науки и техники основано на прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую и наоборот. Перспективным для использования в качестве термоэлектрического материала является антимонид  $\text{CoSb}_3$  [1]. Используемые в настоящее время термоэлектрические элементы имеют максимум термоэлектрической эффективности  $ZT$  лишь в области 1 [2].  $ZT$  рассчитывается по формуле  $ZT = S^2 \sigma T / (k_s + k_\phi)$ , где  $S$  –

коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $k$  – общий коэффициент теплопроводности:  $k_e$  – теплопроводность, обеспечиваемая электронами,  $k_\phi$  – теплопроводность, обеспечиваемая фононами,  $T$  – абсолютная температура [3, 4]. Исходя из теоретических расчетов,  $ZT$  растет при уменьшении размеров и в наноматериалах может достичь значения  $ZT \geq 2$  [5, 6]. Цель данной работы заключалась в исследовании влияния условий осаждения на формирование фазового состава и структуры в наноразмерных пленках  $\text{CoSb}_x$  (30 нм), где  $x = 1,8-4,2$ , на окисленном монокристаллическом кремнии.

Пленки получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-8}$  Па) на подложке монокристаллического кремния Si(001) со слоем оксида  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 нм. Сурьму осаждали с помощью эффузера, нагретого до температуры 470 °С. Химический состав пленок изменяли варьируя скорость осаждения Co при постоянной скорости осаждения Sb. Температуру подложки выдерживали при 200 °С. Толщина пленки и химический состав определялись методом Резерфордского обратного рассеяния. Исследование фазового состава и структуры проведено с помощью рентгеноструктурного фазового анализа, растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа пленок представлены на рис. 1 и в таблице. Пленки после осаждения находятся в поликристаллическом состоянии без текстуры. Идентификация фазового состава показала, что увеличение концентрации Sb с 64,5 до 74,6 ат. % приводит к переходу от однофазного состояния из антимонида  $\text{CoSb}_2$  к двухфазному из антимонидов  $\text{CoSb}_2$  и  $\text{CoSb}_3$ , а выше 76,1 ат. % – из фазы  $\text{CoSb}_3$  и кристаллической фазы свободной Sb. Уменьшение соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов  $I_{\text{CoSb}_2(210)}/I_{\text{CoSb}_3(310)}$  для пленок  $\text{CoSb}_x$  ( $x = 1,8-2,9$ ) подтверждает, что количество фазы  $\text{CoSb}_3$  увеличивается (рис. 2, а), а фазы  $\text{CoSb}_2$  – уменьшается, а увеличение соотношения

$I_{Sb(012)}/I_{CoSb_3(310)}$  для пленок  $CoSb_x$  ( $x = 3,2-4,2$ ) свидетельствует об увеличении количества кристаллической фазы Sb (рис. 2, б).

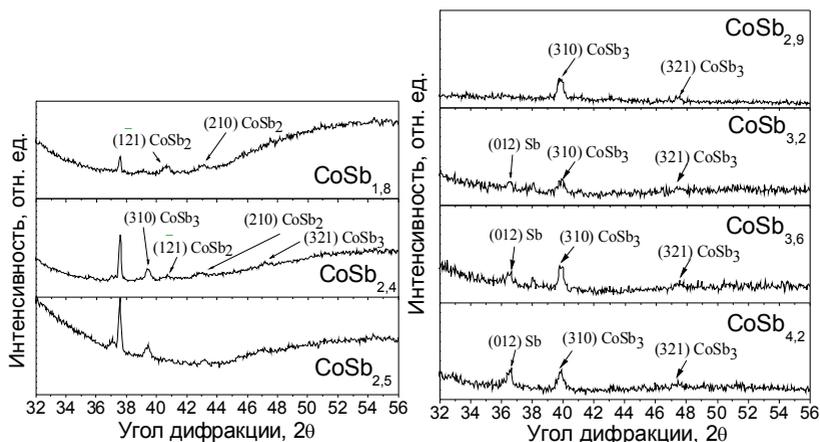


Рис. 1. Дифрактограммы пленок  $CoSb_x$  ( $x = 1,8-4,2$ ) после осаждения при  $T_n = 200$  °С, излучение  $Fe_{\alpha,\beta}$

### Фазовый состав наноразмерных пленок $CoSb_x$ (30 нм) ( $x = 1,8-4,2$ )

Температура подложки, °С	Содержание сурьмы в пленке, ат. %			
	64,5	64,5-70	70-74,6	76,1-80,6
	Соотношение Sb/Co в пленках, отн. ед.			
	1,8	1,8-2,3	2,3-2,9	3-4,2
200	$CoSb_2$	$CoSb_2 + CoSb_3$	$CoSb_3 + (CoSb_2)$	$CoSb_3 + Sb$

РЭМ-снимки морфологии поверхности пленок  $CoSb_x$  представлены на рис. 3.

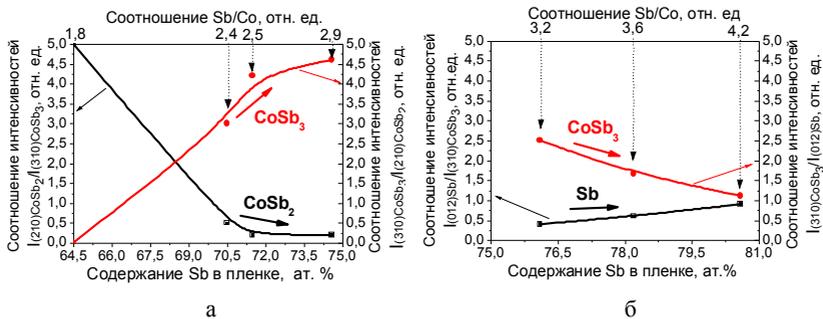


Рис. 2. Зависимость соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов  $I_{\text{CoSb}_2(210)}/I_{\text{CoSb}_3(310)}$  и  $I_{\text{CoSb}_3(310)}/I_{\text{CoSb}_2(210)}$  (а),  $I_{\text{Sb}(012)}/I_{\text{CoSb}_3(310)}$  и  $I_{\text{CoSb}_3(310)}/I_{\text{Sb}(012)}$  (б) в пленках  $\text{CoSb}_x$  а)  $x = 1,8- 2,9$ ; б)  $x = 3,2-4,2$  после осаждения при  $T_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$

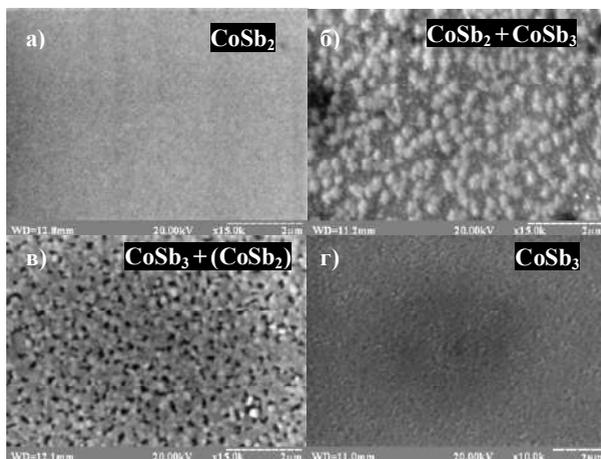


Рис. 3. Морфология поверхности пленок  $\text{CoSb}_x$ : а)  $\text{CoSb}_{1,8}$  (64,5 ат.% Sb), б)  $\text{CoSb}_{2,4}$  (70,5 ат.% Sb), в)  $\text{CoSb}_{2,5}$  (71,5 ат.% Sb), г)  $\text{CoSb}_{2,9}$  (74,6 ат.% Sb)

Пленка  $\text{CoSb}_{1,8}$  с наименьшим содержанием Sb имеет мелкодисперсную кристаллическую структуру, соответствующую фазе  $\text{CoSb}_2$  (рис. 3, а). Увеличение содержания сурьмы сопровождается образованием второй фазы

CoSb<sub>3</sub>, что приводит к появлению фазового контраста. Так как антимонид CoSb<sub>2</sub> имеет большую плотность ( $\rho = 8,24 \text{ г/см}^3$ ), то зерна этой фазы выглядят более светлыми (рис. 3, а) по сравнению с более темными зернами (рис. 3, б) скуттерудита CoSb<sub>3</sub> ( $\rho = 7,62 \text{ г/см}^3$ ).

Формирование фазового состава в наноразмерных пленках CoSb<sub>x</sub> (30 нм), где  $x = 1,8-4,2$ , происходит в той же последовательности, как это предусмотрено диаграммой фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики поверхности и границ раздела технического университета г. Хемниц (Германия) в том числе заведующему кафедрой профессору М. Альбрехту и доктору Г. Беддису за изготовление образцов и помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

### Литература

1. Slack G.A. // CRC Handbook of Thermoelectrics / edited by D.M. Rowe (CRC, Boca Ration, 1995). P. 407.
2. Jian-Li Mi, Mogens Christensen, Eiji Nishibori, and Bo Brummerstedt Iversen. Multitemperature crystal structures and physical properties of the partially filled thermoelectric skutterudites  $M_{0,1}Co_4Sb_{12}$  ( $M = La, Ce, Nd, Sm, Yb, \text{ and } Eu$ ) // Physical Review B. 2011. Vol. 84. P. 064114.
3. Peng-Xian Lu, Yuan Li, Xing Hu A study of electronic structure and lattice dynamics of CoSb<sub>3</sub> skutterudite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. Vol. 322. P. 3080–3083.
4. Jianjun Zhang, Bo Xu, Li-Min Wang. Great thermoelectric power factor enhancement of CoSb<sub>3</sub> through the lightest metal element filling // Applied physics letters. 2011. Vol. 98. P. 072109.
5. Wilczyński M. Thermopower, figure of merit and spin-transfer torque induced by the temperature gradient in planar tunnel junctions // J. Phys. Condens. Matter. 2011. Vol. 23. P. 456001.

6. Degang Zhaoa, Changwen Tiana, Yunteng Liua. High temperature sublimation behavior of antimony in  $\text{CoSb}_3$  thermoelectric material during thermal duration test // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. P. 3166–3171.

## **PHASE FORMATION IN AS-DEPOSITED NANOSCALED Co-Sb-BASED FILMS**

**Makogon Iu.M., Pavlova O.P., Sydorenko S.I., Shkarban R.A.,  
Figurna O.V.**

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev, Ukraine

It is investigated the influence of deposition conditions (substrate temperature) on formation of phase composition and structure in nanoscaled  $\text{CoSb}_x(30 \text{ nm})$  (where  $x = 1,8-4,2$ ) films on oxidated monocrystalline silicon. It is established that as-deposited films are polycrystalline without texture. Increase in Sb amount from 64,5 to 74,6 at. % results in transition from one-phase state from antimonide  $\text{CoSb}_2$  to two-phase state from antimonides  $\text{CoSb}_2$  and  $\text{CoSb}_3$ , and above 76,1 at.% - from  $\text{CoSb}_3$  phase and crystalline phase of free Sb. Sequence of phase composition formation in nanoscaled  $\text{CoSb}_x(30 \text{ nm})$  ( $x = 1,8-4,2$ ) films corresponds to phase diagram for bulk of Co-Sb system.

## **СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА ЦИНКА В МАТРИЦЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

**А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Х. Керимова**

Бакинский государственный университет,

г. Баку, Азербайджан

[nanomaterials@bsu.az](mailto:nanomaterials@bsu.az), [mamed\\_r50@mail.ru](mailto:mamed_r50@mail.ru)

Методом матричной изоляции с помощью химических реакций получены нанокompозиции с наночастицами сульфида цинка (ZnS) в полимерной матрице полипропилена (ПП). Методом горячего прессования при температуре плавления ПП были получены образцы нанокompозиции ПП+ZnS в виде пленки с дальнейшим охлаждением – медленном режиме, помещением изготовленных пленок в смеси лед–вода и в жидкую азотную среду. Исследовано влияние температурно-временного режима охлаждения на структуру, фотолюминесцентные и прочностные свойства образцов.

Создание полимерных нанокompозиционных материалов является одной из наиболее актуальных и важных задач в сфере нанотехнологий. Интерес к таким материалам на базе наноразмерных функциональных наполнителей разных классов обусловлен уникальными комплексами отличных от простой аддитивности свойств таких материалов по сравнению с исходными полимерами и традиционными дисперсно наполненными полимерными композициями.

В данной работе приведены результаты структурных исследований полимерных нанокompозиций на основе *ПП+ZnS* и их физико-механические и фотолюминесцентные свойства. Для синтеза композиционных материалов применялся метод

матричной изоляции с образованием наночастиц в микропорах полимера с помощью химических реакций [1, 2].

Методическую базу экспериментальных исследований составлял метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) для определения размеров наночастиц; метод инфракрасной спектроскопии (ИКС), позволяющий изучать структуру образцов полимерных композиционных материалов; метод фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) для исследования фотолюминесцентных свойств; метод определения прочностных свойств, позволяющий в свою очередь оценить межфазовое взаимодействие.

В качестве объектов синтеза для исследования были выбраны наночастицы на основе сульфида цинка (ZnS) и термопластический изотактический полипропилен (ПП). Сульфид цинка является фотолюминесцентным материалом, что дает возможность этому наполнителю проявлять активные свойства в композиционной системе, а также иметь оптимальный состава с целью разработки композиций с хорошими фотолюминесцентными свойствами.

### **Экспериментальная часть**

Синтез нанокomпозиций ПП+ZnS в соответствии с методом матричной изоляции проводился следующим образом.

Для повышения активности по отношению к ионам металла, в частности к  $Zn^{2+}$ , полимер предварительно был подвергнут  $\gamma$ -облучению при дозе 20 кГр. Облучение осуществлялось на изотопном  $\gamma$ -излучателе  $^{60}Co$  типа МРХ- $\gamma$ -25М с максимальной активностью облучателя 16500 Ки при температуре 293 К на воздухе. В процессе  $\gamma$ -облучения в полимерном веществе образуются новые ловушки, в роли которых выступают радикалы, отличающиеся от исходных молекул большим электронным средством. Облученные полимерные порошки в этом случае содержат центры специфического взаимодействия, действующие по механизму зарядовой стабилизации.

Методом горячего прессования при температуре плавления ПП под давлением 10 МПа в течение 3–5 мин из порошков ПП+ZnS при различных температурно-временных режимах кристаллизации были получены образцы нанокмпозиций в виде пленок толщиной 90–100 мкм.

Исследование рельефа поверхности нанокмпозиций проводилось с помощью прибора NT-MDT INTEGRA Prima. Инфракрасные спектры исследуемых образцов снимали на ИКС Specord M80 в области  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , при комнатной температуре. Исследовано также влияние температурно-временного режима кристаллизации на механическую прочность на растяжение ( $\sigma$ ) полимерных нанокмпозиций ПП+ZnS. Спектры фотолюминесценции исследовались на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры регистрировались в диапазоне 330–600 нм. Образцы возбуждались длиной волны  $\lambda = 320\text{ нм}$ .

### **Обсуждение результатов**

На сканирующем атомно-силовом микроскопе изучены рельефы образцов исходного полипропилена и нанокмпозиций полипропилен+ZnS (рис. 1). Отметим, что концентрация исходных растворов для формирования нанофазы составляла 0,5 М. Было установлено, что размеры наночастиц ZnS стабилизированных в полимерной матрице варьировались от 50 до 60 нм.

С помощью ИК-спектроскопии были изучены образцы ПП+ZnS в виде пленки с дальнейшим охлаждением: в медленном режиме ( $\beta \approx 2\text{ гр/мин}$ ), помещением расплавленных образцов в смесь лед–вода ( $\beta \approx 20\text{ гр/мин}$ ) и в жидкую азотную среду ( $\beta \approx 2000\text{ гр/мин}$ ). ИК-спектры исследуемых образцов снимали на ИКС Specord M80 в области волновых чисел  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Как видно из рисунков, ИК-спектры исследованных образцов имеют значительное количество особенностей. Полосу  $2860\text{ см}^{-1}$  с высокой интенсивностью в спектре образца ПП+ZnS (0,5 М), полученного при скорости охлаждения  $\beta \approx 20\text{ гр/мин}$ , можно идентифицировать как валентное симметричное колебание  $\text{CH}_3$ -групп.

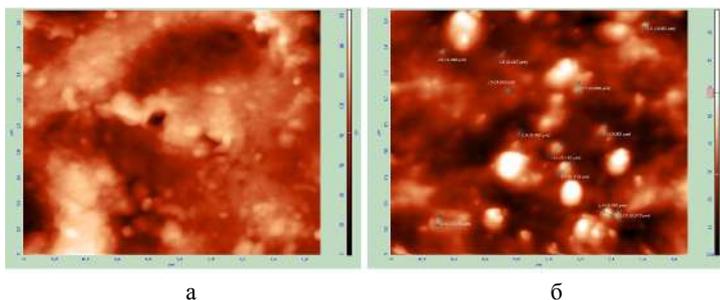


Рис. 1. АСМ-изображение (2D) поверхности ПП (а) и нанокomпозиций ПП+ZnS (б)

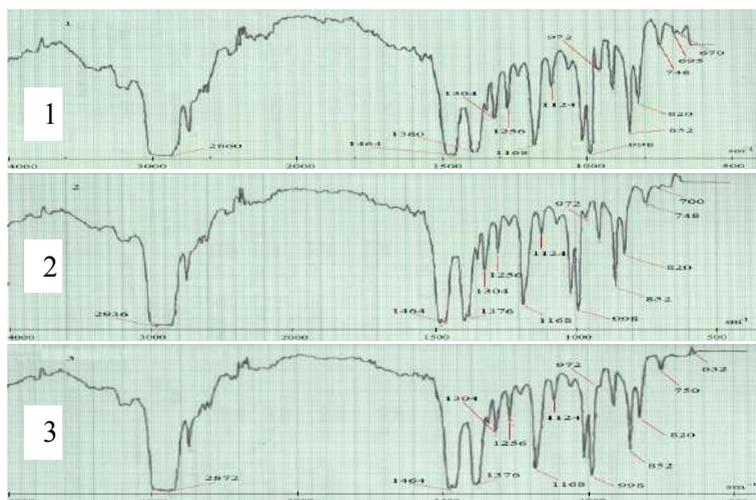


Рис. 2. ИК-спектры пленок нанокomпозиций ПП+ZnS, полученных в различных температурно-временных режимах кристаллизации: 1 – «закалка в воде» ( $\beta \approx 20$  гр/мин); 2 – медленное охлаждение ( $\beta \approx 2$  гр/мин); 3 – «закалка в жидкой азотной среде» ( $\beta \approx 2000$  гр/мин)

В пленке ПП+ZnS (0,5 M), полученной при температуре жидкого азота, эта полоса искажается до  $2872 \text{ см}^{-1}$ , а в другом образце ПП+ZnS (0,5 M), полученном в медленном режиме, искажение происходит до значения  $2936 \text{ см}^{-1}$ . Это связано с

переходом валентных симметричных колебаний  $\text{CH}_3$ -групп к валентным асимметричным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп.

Отметим, что во всех образцах ПП+ZnS (0,5 М) интенсивность полос изменялась с изменением технологического режима получения пленок:  
 $\text{Int}_{\beta \approx 20 \text{ гр/мин}} < \text{Int}_{\beta \approx 2 \text{ гр/мин}} < \text{Int}_{\beta \approx 2000 \text{ гр/мин}}$ .

Взаимодействие полимерных цепей с поверхностью наполнителя, приводящее к уменьшению их подвижности, должно изменять кинетику кристаллизации в случае кристаллизующихся полимеров. Наполнители могут оказывать влияние также и на процессы зародышеобразования при кристаллизации. Эффективность зародышеобразующего действия определяется природой как полимера, так и наполнителя. Механизм действия наполнителя заключается в том, что на поверхности твердых частиц зародышеобразователя в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. Такие упорядоченные области сохраняются на поверхности и при температурах, при которых полимер переходит в расплав, когда в его объеме гомогенные центры кристаллизации полностью разрушаются.

Исследовано влияние температурно-временного режима кристаллизации на механическую прочность на растяжение ( $\sigma$ ) полимерных нанокомпозиций ПП+ZnS. Прочностные свойства полимерных нанокомпозиций измерялись при комнатной температуре. Установлено, что механическая прочность образцов нанокомпозиций, полученных при скорости охлаждения  $\beta \approx 2000$  гр/мин, больше, чем у образцов нанокомпозиций, полученных при скорости охлаждения  $\beta \approx 2$  гр/мин и  $\beta \approx 20$  гр/мин (рис. 3). Существует связь между размерами надмолекулярных структур и прочностью полимеров. Наличие крупных образований снижает прочностные свойства образцов при различных механических воздействиях.

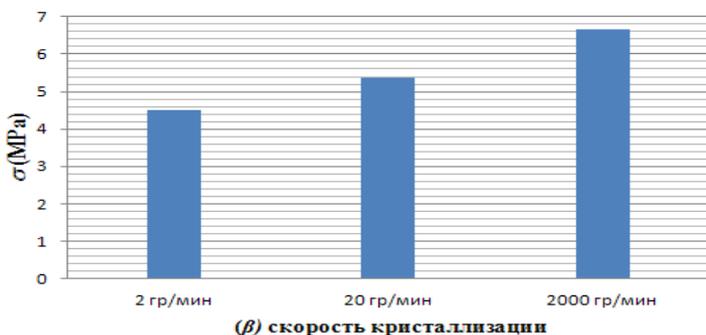


Рис. 3. Зависимость механической прочности на растяжение нанокomпозиций ПП+ZnS, полученные при различных температурно-временных режимах кристаллизации

Так, образцы полимеров с мелкосферолитной структурой характеризуются повышенной прочностью при растяжении только при низких скоростях деформации. Это, вероятно, объясняется лабильностью мелких сферолитов, успевающих перестраиваться в процессе деформации, в то время как крупные сферолиты при деформации разрушаются. Так, изменяя скорости кристаллизации нанокomпозитов, а именно увеличивая время выдержки в расплавленном состоянии, уменьшают количество зародышей и тем самым увеличивают размеры сферолитов, образующихся при охлаждении расплава.

Известно, что образование химической связи между атомами полупроводника и отдельными функциональными группами полимера приводит к высокой адгезионной прочности. Так как наночастицы проявляют большую химическую активность, то степень взаимодействия для компонентов нанокomпозиций больше, межфазные взаимодействия между компонентами нанокomпозиций должны повлиять на фотолюминесцентные свойства нанокomпозиций.

На рис. 4 приведены спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+ZnS, полученных в режиме медленного

охлаждения, в режимах «закалка в воде» и «закалка в жидкой азотной среде».

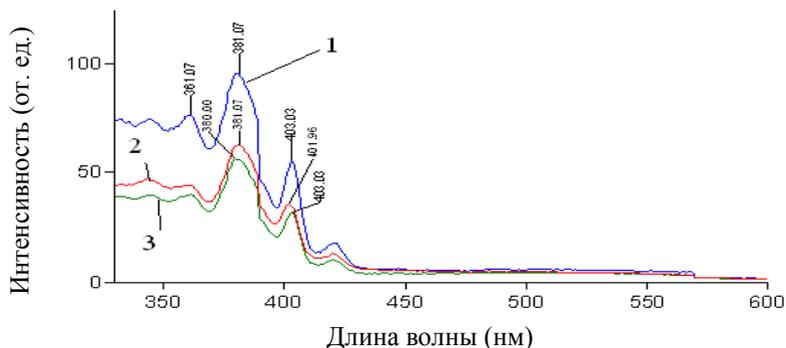


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+ZnS в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации: 1 – медленное охлаждение ( $\beta \approx 2$  гр/мин); 2 – «закалка в воде» ( $\beta \approx 20$  гр/мин); 3 – «закалка в жидкой азотной среде» ( $\beta \approx 2000$  гр/мин)

Из рисунка видно, что амплитуда максимумов в области длин волн 381 и 403 нм в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации меняется. Амплитуда фотолюминесценции увеличивается с уменьшением скорости охлаждения расплава нанокomпозиций. Увеличение амплитуды фотолюминесценции образцов нанокomпозиций, полученных в режиме медленного охлаждения, связано с увеличением межфазного взаимодействия компонентов композиций, которые приводят к возбуждению в ZnS новых дополнительных люминесцентных центров. Существенное нарастание максимума при длине волны 361 нм в образце ПП+ZnS, полученном при медленном охлаждении, также свидетельствует о вышеизложенном факте.

Таким образом, можно прийти к заключению, что технологические характеристики нанокomпозиционного материала существенно влияют на структуры, формирование в них фотолюминесцентных, прочностных свойств.

## **Литература**

1. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Мустафаева А.Х., Джаббарова К.Ш. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты на основе ПВДФ+ZnS // Ж. “Нанотехника”, 2011, № 2 (26). С. 69–71.
2. Magerramov A. M., Ramazanov M. A., Gadjiyeva F. V. Role of phase interactions in formation of photoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites PP + CdS. J. of Optoelectronics and Advanced Materials // Rapid Communications. (2009). Vol. 3, № 12. P. 1348–1353.

## **SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NANOPARTICLES OF ZINC SULFIDE IN POLYPROPYLENE MATRIX**

**Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Karimova A.Kh.**

Baku State University, Baku, Azerbaijan

By means of the method of matrix isolation by chemical reactions nanocompositions with zinc sulfide (ZnS) nanoparticles in the polymer matrix of polypropylene (PP) were obtained. Before the immobilization of nanoparticles of zinc sulfide powder PP was previously subjected to  $\gamma$  rays at a dose of 20 kGy. By means of hot pressing at the melting temperature of PP the samples of nanocomposition of PP+ZnS were obtained in the form of a film with further cooling that is a slow mode, placing of the films produced in a mixtures of ice-water and into a liquid nitrogen environment. The influence of temperature-time cooling to structure, photoluminescent and mechanical properties of the samples was investigated.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОНИТЕЙ InSb В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Г.Г. Горох<sup>1</sup>, И.А. Обухов<sup>2</sup>, А.А. Лозовенко,  
А.И. Захлебаева<sup>1</sup>, Е.А. Сочнева<sup>1</sup>

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

[gorokh@bsuir.by](mailto:gorokh@bsuir.by)

<sup>2</sup>Нанозлектроника ТД, г. Королев, Россия

[iao001@mail.ru](mailto:iao001@mail.ru)

Описан метод создания нанопористых темплейтов на основе анодного оксида алюминия (АОА) для формирования квантовых нанонитей с высоким аспектным отношением диаметра к длине. Отработаны процессы равномерного электрохимического осаждения в поры InSb. Приведены результаты электронно-микроскопических исследований полученных наноструктур и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Определено процентное соотношение индия и сурьмы в сформированных нанонитях.

Среди бинарных полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  особое место занимает антимонид индия, имеющий малую ширину запрещенной зоны (0,18 эВ) и высокую подвижность электронов ( $7,8 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ) [1], благодаря чему приборы на основе InSb способны принимать инфракрасное излучение с длиной волны до  $\lambda \approx 7 \text{ мкм}$  и обладают лучшими частотными свойствами [2]. Еще одна его отличительная особенность – наноструктуры из InSb имеют максимальную величину размерного квантования. Так, снижение линейных размеров наноструктур из InSb в одном, двух и трех направлениях менее 70-50 нм уже приводит к изменению характера квантовых состояний электронов и проявлению «эффекта размерного

квантования» [3, 4]. Уменьшение же размеров наноструктур InSb до десятков и единиц нанометров позволяет изменять ширину их эффективной запрещенной зоны с наибольшим диапазоном варьирования – от 0,5 до 3,2 эВ [5].

Среди физико-химических методов получения тонких пленок InSb наиболее привлекательным является метод электрохимического осаждения сложных полупроводников на металлические основания и плёнки (Au, Ag, Pt, Ni, Cu), а при формировании наноструктур – в специально приготовленные темплейты [6, 7], в частности пористые пленки АОА. Однако специфическая структура АОА не позволяет непосредственно использовать его в качестве шаблона для электрохимического осаждения разных материалов, для чего необходимо предварительно удалять барьерный слой у основания пор и частично заполнять нижнюю часть пор проводящими пленками. Ранее нами были представлены результаты электрохимического осаждения нанопроводов из InSb в модифицированные матрицы АОА толщиной 0,5–1 мкм на кремниевых подложках [8].

В настоящей работе представлены результаты разработки метода создания нанопористых темплейтов из АОА большой толщины (20–50 мкм), разработки методик электрохимического заполнения пор в них антимонидом индия, а также электронно-микроскопических исследований сформированных нанонитей и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

АОА-мембраны получали путем двухстадийного электрохимического анодирования фольги из Al (99,99%), которую предварительно подвергали химической и механической обработке, а также механической и электрохимической полировке и термориختовке. Последовательность операций приготовления мембран для осаждения показана на рис. 1. Сначала проводили анодирование подготовленных полированных заготовок в 0,5 М водном

электролите щавелевой кислоты при постоянном напряжении 40 В на глубину 5 мкм (рис. 1, а). Скорость анодирования в этих условиях составляла 0,16 мкм/мин. После чего сформированный слой АОА селективно удаляли в растворе на основе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида (рис. 1, б).

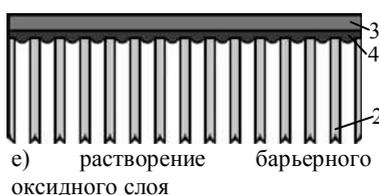
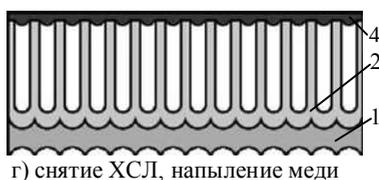
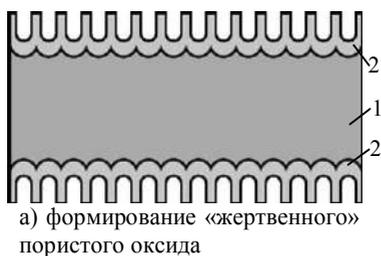


Рис. 1. Последовательность операций приготовления мембран из АОА для осаждения InSb: 1 – алюминий; 2 – пористый АОА; 3 – ХСЛ; 4 – медь

Далее одну из сторон полученных заготовок закрывали слоем химически стойкого лака (ХСЛ) толщиной около 15 мкм, который сушили при температуре 20–22°C в течение 40 мин и в термокамере при температуре 90 °С в течение 10 мин.

Повторное одностороннее анодирование алюминиевой заготовки со структурированной отпечатками оксидных ячеек поверхностью проводили при непрерывном перемешивании электролита в тех же электрохимических условиях, что и первое анодирование (рис. 1, в). Время анодирования составляло 250 мин. За это время на не покрытой лаком стороне формировался слой АОА толщиной  $40 \pm 1$  мкм. Для увеличения пористости АОА, полученные образцы погружали в 2 М раствор серной кислоты, нагретый до температуры  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , и выдерживали в течение 10–20 минут, в результате чего средний диаметр пор увеличивался в 1,5–2 раза, а пористость оксида возрастала до 40%. Регистрацию и мониторинг *in situ* электрических параметров процесса, задаваемых стабилизированным источником питания и контролируемых высокоточными вольтметрами, проводили с помощью GPIB контроллера, соединенного с персональным компьютером с установленным программным обеспечением HP Vee 6.01.

После формирования слоя АОА требуемой толщины с образца удаляли слой ХСЛ и на пористую поверхность АОА в вакууме напыляли слой меди толщиной 2 мкм (рис. 1, г). Затем поверхность меди закрывали новым слоем ХСЛ, а с обратной стороны селективно растворяли оставшийся после анодирования слой алюминия в растворе следующего состава: 1,25 г/л хлорида меди, 1 л соляной кислоты, 158 мл/л дистиллированной воды в течение 25 мин (рис. 1, д).

Далее в полученных свободных слоях АОА толщиной 40 мкм растворяли барьерный оксидный слой (БОС) в 5%-м растворе ортофосфорной кислоты при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 25 мин. Приготовленные образцы мембран тщательно промывали в проточной дистиллированной воде, сушили в шкафу при температуре  $160\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (рис. 1, е). Электронно-микроскопические снимки поверхности темплейта до и после удаления барьерного оксидного слоя, полученные в

сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-806, представлены на рис. 2.

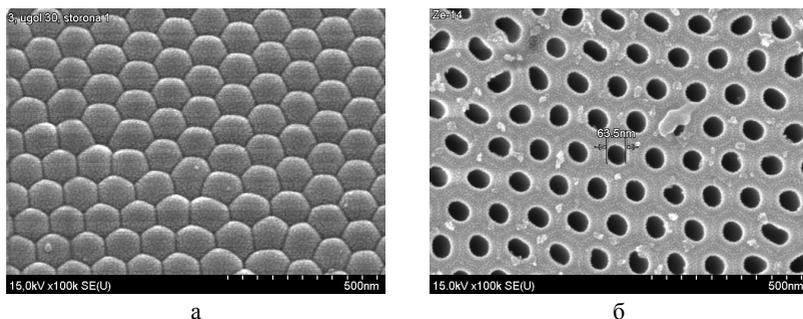


Рис.2. Электронно-микроскопические снимки поверхности темплейта АОА до (а) и после удаления БОС (б)

В приготовленные мембраны на осажденные в вакууме пленки меди у основания пор первоначально проводили электрохимическое осаждение дополнительного слоя меди в 0,5 М растворе  $\text{CuSO}_4$  при плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  и температуре электролита  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 4,5 мин. Скорость осаждения меди составляла около  $0,8 \text{ мкм/мин}$ . За это время в порах сформировался слой меди толщиной около  $4 \text{ мкм}$ .

Электрохимическое осаждение антимонида индия на медные контакты в порах АОА осуществляли в хлоридном электролите следующего состава: водный раствор  $0,1 \text{ M SbCl}_3$ ,  $0,15 \text{ M InCl}_3$ ,  $0,36 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  и  $0,17 \text{ M K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , доведенном до значения  $\text{pH} = 2,0$  20 %-м раствором  $\text{HCl}$  [9]. Для электрохимического осаждения использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве анода при осаждении использовали угольный электрод. Осаждение  $\text{InSb}$  проводили при постоянном токе с плотностью  $20 \text{ mA/cm}^2$  в течение 40 мин при температуре электролита  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 2,0$ . Катодный потенциал относительно электрода сравнения ( $\text{Ag/AgCl}$ ) составлял  $1,6\text{--}1,9 \text{ В}$ . После формирования нанонитей  $\text{InSb}$  образцы промывали

в дистиллированной воде и сушили в термостате. Электрические режимы задавали с помощью потенциостата П-5827, мониторинг электрических параметров осуществляли с помощью GPIB контроллера.

Электронно-микроскопические изображения сечений нанопористых темплейтов из мембран АОА с осажденными нанонитями InSb показаны на рис. 3. Видно, что в результате электрохимического осаждения в каждой поре образовывались нанонити InSb длиной около 25 мкм и диаметрами около 70 нм (рис. 3, а) и 45 нм (рис. 3, б). При этом диаметры нанонитей совпадают с размерами пор исходных матриц. Исходя из времени осаждения (40 мин) определили скорость осаждения InSb в порах АОА, которая составила около 0,62 мкм/мин.

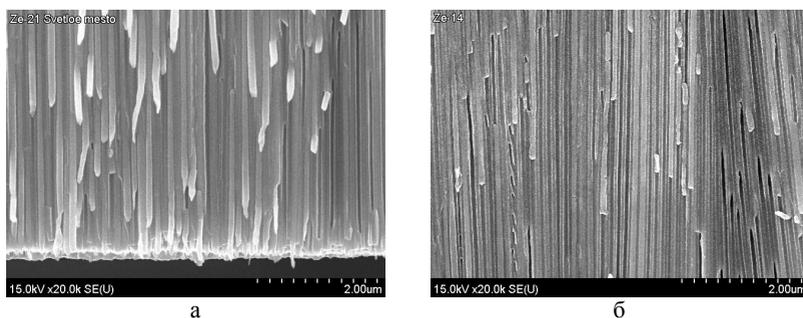


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки сечения матриц АОА с осажденными нанонитями InSb

Таким образом, создавая темплейты из мембран АОА с различными размерами пор (от 10 до 70 нм) и варьируя время осаждения InSb, можно получать нанонити антимонида индия с различным аспектным отношением диаметра к длине и соответственно с различными электронно-оптическими и электрофизическими свойствами.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ электрохимически осажденных наноструктур InSb в порах мембран АОА проводился на сканирующем

электронном микроскопе, снабженном специальной приставкой AN 10000 фирмы "Princeton Gamma-Tech, Inc. ". Такая приставка регистрировала характеристическое рентгеновское излучение от всех компонентов, которые попадали под действие первичного электронного луча микроскопа при торможении луча на поверхности приготовленного образца, вызывая генерацию такого излучения. Пятно от первичного луча имело характерный размер 10x10 мкм. Глубина проникновения луча составляла от 0,1 мкм до нескольких микрон.

На рис. 4 приведены данные исследования состава InSb нанонитей в пористом темплейте из АОА в виде спектра электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. В спектре присутствуют линии, соответствующие элементному составу исходной матрицы: линия с максимумом 1,62 эВ соответствует алюминию в структуре мембраны АОА, с максимумом 8,16 эВ – подслою меди, на который осаждали InSb, с максимумом 1,26 эВ – кислороду, с максимумом 1,48 эВ – частично окисленной меди в порах. Образование в результате электрохимического осаждения в порах нанонитей отражается наличием в спектре нескольких линий соответствующих индию в разных формах (2,87; 3,52; 3,72 и 3,9 эВ) с максимальной полосой – 3,22 эВ, а также сурьме (3,2; 3,82; 4,15 и 4,6 эВ) с максимальной полосой – 3,52 эВ. Обнаружен в образце также хлор (2,6 эВ и 2,87 эВ), который, вероятно, встроился в структуру композита из электролита для электрохимического осаждения нанонитей. С помощью данного метода удалось определить состав непосредственно исследуемых нанонитей без учета материалов, содержащихся в нанопористом темплейте. В результате машинной обработки полученных данных удалось количественно рассчитать процентное соотношение индия и сурьмы в составе осажденных нанонитей. Весовое соотношение InSb составляет 36,89% индия и 63,11% сурьмы. Атомарное соотношение этих элементов в составе наноструктур несколько иное – 38,26% In и 61,74% Sb.

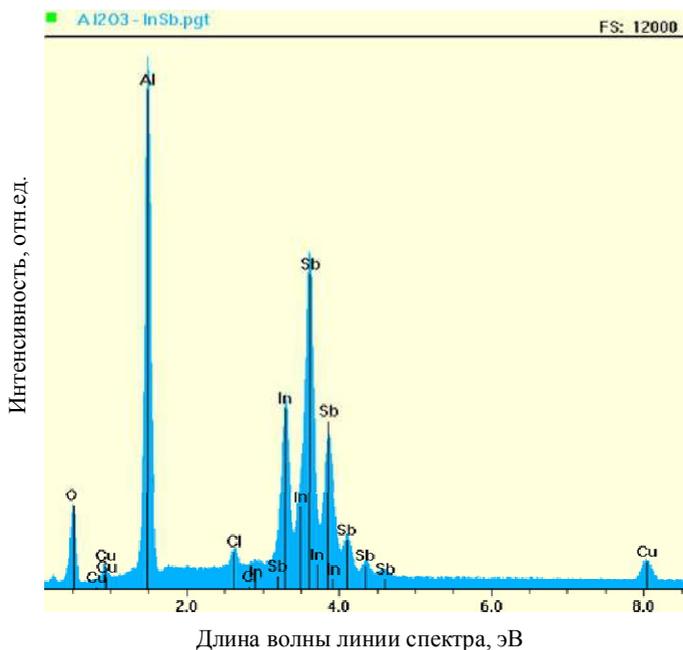


Рис. 4. Спектр электронно-зондового микроанализа нанонитей InSb, осажденных в поры мембраны АОА

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан метод создания нанопористых темплейтов для электрохимического формирования нанонитей с большим аспектным отношением диаметра к длине. При этом, варьируя условия формирования, можно контролируемо управлять размерами пор и их масштабированием. Нанопористые темплейты были использованы для получения методом электрохимического осаждения из хлоридных растворов квантовых нанонитей антимида индия. Проведены электронно-микроскопические исследования сформированных InSb наноструктур. Показано, что полупроводниковые нанонити образуются в каждой поре, при этом диаметры созданных структур соответствуют размерам пор, их длина определяется длительностью осаждения. Проведены исследования состава

нанопористых матриц с осажденными нанонитями InSb методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что в порах матриц АОА находятся наноструктуры антимонида индия, при этом бинарное полупроводниковое соединение присутствует в разных формах. Определено весовое и атомарное процентное соотношение индия и сурьмы в исследуемых наноструктурах.

Созданные нанопористые матрицы с нанонитями из InSb могут быть использованы в качестве интеллектуальных структур и покрытий, регулирующих температурный режим приборных устройств и осуществляющих преобразование рассеиваемой в виде инфракрасного излучения тепловой энергии в электрический ток.

### **Литература**

1. Electrochemical Growth of InSb Nanowires and Report of a Single Nanowire Field Effect Transistor / M.I. Khan, et. al. // J. of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2008. Vol. 3, – No. 2. P.199–202.
2. Курилин С.Л. Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ : учеб.-метод. пособ. В 3 ч. Ч.1. Проводниковые и полупроводниковые материалы / С.Л. Курилин. – Гомель: БелГУТ, 2008. – 88 с.
3. Обухов И.А. Неравновесные эффекты в электронных приборах / Обухов И.А. – Изд-во «Вебер», Москва – Киев - Минск – Севастополь, 2010. – 303 с.
4. Ultrasmall Single-Crystal Indium Antimonide Nanowires / X. Yang, et.al. // Crystal Growth and Design. 2010. Vol.10. Iss.10. – P.2479–2482.
5. Васильев Р.Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение : метод. матер. / Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин. – М. : ФНМ, 2007. – 34 с.
6. Templated Fabrication of InSb Nanowires for Nanoelectronics / M.I. Khan, et.al. // J. of Nanomaterials. 2008. Vol. 2008. – P.1–5.

7. Electrodeposition of Indium Antimonide Nanowires in Porous Anodic Alumina Membranes / Asaduzzaman Mohammad, et.al. // 18<sup>th</sup> Biennial University/Government/Industry Micro-Nano Symposium (UGIM): Conference Proceeding, West Lafayette, Indiana, June 28–July 1, 2010. – P.1–4.

8. Синтез нанопроводов InSb в модифицированных матрицах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох и др. // 22-я Междунар. Крымская конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2012): материалы конф. В 2 т. Т. 2. Севастополь, 10–14 сент. 2012 г. – С. 655–658.

9. Study of a Single InSb Nanowire Fabricated via DC Electrodeposition in Porous Templates / M.I. Khan [et.al] // J. of Nanoscience and Nanotechnology. 2008. Vol.8. P.1–6.

## **FORMATION OF InSb NANOWIRES IN THE POROUS MATRIX OF ANODIC ALUMINA**

**Gorokh G.G<sup>1</sup>, Obukhov I.A.<sup>2</sup>, Lozovenko A.A.<sup>1</sup>,  
Zakhlebaeva A.I.<sup>1</sup>, Sochneva E.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Nanoelectronics TD, Korolev, Russia,

Method of nanoporous templates creating based on the anodic alumina for forming of quantum nanowires with a high aspect ratio is described. The processes of InSb electrochemical deposition in the pores of templates are worked out. The results of electron microscopic study of these nanostructures and electron probe X-ray spectrum microanalysis are shown. Percentage ratio of indium and antimony in formed nanowires is defined.

УДК 621.3.049

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ  
НАНОИНДУСТРИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ  
И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**С.А. Филагов, М.Н Долгих, А.А. Гункевич, О.С. Филатова,  
Е.В. Батырев**

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

[fil@hmti.ac.by](mailto:fil@hmti.ac.by)

Стандартизация в области нанотехнологий подразумевает управление процессами в масштабе единиц нанометров в одном или более измерениях, что приводит к возможности новых применений и к использованию свойств объектов и материалов в нанометровом масштабе, отличающихся от свойств свободных атомов или молекул, а также от объемных свойств вещества, состоящего из этих атомов или молекул, для создания более совершенных материалов, приборов, систем, реализующих эти новые свойства [1-6].

Исследования в области нанотехнологий и наноматериалов, в том числе углеродных нанотрубок и композитов на их основе, проводившиеся в последнее десятилетие в нашей стране, позволили получить результаты мирового уровня, признанные мировым научным сообществом. Однако недостаточно высокий уровень инфраструктуры отечественной nanoиндустрии сдерживает эффективное и оперативное развитие работ на базе накопленного потенциала, что не позволяет успешно конкурировать на мировом рынке nanoиндустрии.

В связи с этим актуальное значение имеет создание современной инфраструктуры национальной нанотехнологической сети для развития и коммерческой

реализации потенциала nanoиндустрии. Важнейшим элементом формируемой инфраструктуры является приборно-инструментальная и производственно-технологическая составляющие. Актуальными задачами является разработка, коммерциализация, освоение в производстве технологий и выпуск наукоемкой высокотехнологичной продукции для внутреннего и внешнего рынков, в том числе такой как функциональные наноматериалы и высокочистые вещества; функциональные наноматериалы для энергетики; функциональные наноматериалы для космической техники; конструкционные и композитные наноматериалы; нанотехнологии для систем безопасности и nanoинженерии, nanoбиотехнологии, и nanoэлектроники.

Метрологическое обеспечение единства измерений в области нанотехнологий и продукции nanoиндустрии таким образом должно предусматривать разработку методов и средств обеспечения единства, достоверности и прослеживаемости измерений геометрических, механических, физико-химических и других параметров наноструктурированных объектов, материалов и нанотехнологий, разработку стандартизованных методик измерений, поверки, калибровки и испытаний средств измерений физико-химических параметров и свойств наноструктурированных объектов и материалов.

Для решения этой задачи необходимо исследование механизмов взаимодействия первичных преобразователей измерительной информации с наноструктурированными объектами и материалами, модернизация и совершенствование существующих эталонных средств измерений и создание новых эталонных измерительно-технологических комплексов, необходимых для обеспечения единства измерений и разработки методов создания и аттестации стандартных образцов веществ и наноматериалов, а также эталонных мер и тест-объектов для калибровки средств измерений в сфере nanoиндустрии.

Развитие метрологического обеспечения nanoиндустрии

предусматривает участие в международных сличениях эталонов в сфере нанотехнологий и наноматериалов, а также обеспечение международного признания измерительных и калибровочных возможностей национальной системы измерений; гармонизацию нормативно-технических документов, аккредитацию метрологических служб организаций и предприятий nanoиндустрии на компетентность выполнения метрологических работ в области нанотехнологий; создание научно-технического и нормативно-методического комплекса обеспечения безопасности и системы оценки соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии.

При проведении работ в области нанотехнологий, как правило, используются предельные значения допускаемых погрешностей, что увеличивает вероятность ошибок, связанных с человеческим фактором. Поэтому одной из первоочередных задач становится стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, что определяет необходимость создания аттестованных и стандартизованных методик измерений, калибровки и поверки средств измерений, применяемых в нанотехнологиях. Создание инфраструктуры обеспечения безопасности должно предусматривать использование как систем добровольной сертификации, так и обязательное подтверждение соответствия, где это продиктовано требованиями обеспечения безопасности человека и окружающей среды.

В рамках выполнения НИР по программе СГ «Нанотехнология-СГ» разработаны и введены Государственные стандарты Республики Беларусь по определению параметров и элементного состава наноразмерных углеродных и неуглеродных материалов и композитов на их основе с применением электронных растровых измерительных микроскопов с системой микроанализа, разработаны и введены в действие метрологически аттестованные методики определения линейных размеров, элементного состава,

тепловых, оптических, спектральных, прочностных характеристик углеродных и неуглеродных наноматериалов и композитов на их основе; проведены лабораторные исследования и выполнена валидация разработанных методик выполнения измерений (МВИ). Впервые в практике разработаны и изготовлены технические прототипы настроечных образцов для определения фазового состава углеродных наноматериалов и технические прототипы настроечных образцов для определения элементного состава наноматериалов. Проведенные лабораторные испытания всех МВИ, подтвердили их высокую эффективность при определении теплофизических и оптических характеристик наноразмерных материалов и композитов на их основе, исследовании свойств поверхности и линейных размеров наноразмерных материалов, исследовании элементного и фазового состава углеродных и неуглеродных материалов и композитов на их основе. Валидация МВИ, выполненная в ходе многочисленных экспериментов, позволила получить доказательства точности, правильности, воспроизводимости (прецизионности), избирательности, линейности и устойчивости (робастности) разработанных методик выполнения измерений и подтвердить правильность предложенных в методиках статистических методов обработки результатов испытаний, правильность определения доверительных интервалов методик.

Междисциплинарный характер нанотехнологий привел к созданию в 2005 г. в рамках Международной организации по стандартизации (ИСО) Технического комитета ИСО/ТК229 «Нанотехнологии» и созданию технического комитета МЭК/ТК113 «Стандартизация в области нанотехнологий для электрических и электронных изделий и систем».

Создание современных ТУ и ГОСТ на наноматериалы потребовало метрологического обеспечения единства измерений длины в диапазоне 1–1000 нм и создания мер с наноразмерными параметрами для калибровки электронных и атомно-силовых

микроскопов, а также введения соответствующих ГОСТ Р 8.628-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления», ГОСТ Р 8.629-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки», ГОСТ Р 8.630-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки», ГОСТ Р 8.631-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые измерительные. Методика поверки», ГОСТ Р 8.635-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые. Методика калибровки», ГОСТ Р 8.636-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые. Методика калибровки», ГОСТ Р 8.644-2008 «Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика калибровки», ГОСТ Р 8.696-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Межплоскостные расстояния в кристаллах и распределение интенсивностей в дифракционных картинах. Методика выполнения измерений с помощью электронного дифрактометра», ГОСТ Р 8.697-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Межплоскостные расстояния в кристаллах. Методика выполнения измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа», ГОСТ Р 8.698-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Размерные параметры наночастиц и тонких пленок. Методика выполнения измерений с помощью

малоуглового рентгеновского дифрактометра», ГОСТ Р 8.700-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методика измерений эффективной высоты шероховатости поверхности с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа».

В последнее время были разработаны и введены в действие Межгосударственные стандарты (СНГ): ГОСТ 8.591-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки», ГОСТ 8.592-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Меры рельефные нанометрового диапазона из монокристаллического кремния. Требования к геометрическим формам, линейным размерам и выбору материала для изготовления», ГОСТ 8.593-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые. Методика поверки», ГОСТ 8.594-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы электронные растровые. Методика поверки».

Предполагается введение в действие в качестве стандартов РФ международных стандартов ИСО/ТС 80004-3(2010), ИСО/ТС 27687(2008), ИСО/TR 12802(2010), ИСО/TR 11360(2010), МЭК/PAS 62565-2-1(2011) и МЭК 62624(2009) а также более 20 стандартов, разработанных в РФ.

В Республике Беларусь разработаны и введены в действие стандарты СТБ СТБ 2209-2011 «Материалы наноразмерные углеродные и неуглеродные и композиты на их основе. Метод определения элементного состава с применением электронных растровых измерительных микроскопов» (утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 июня 2011 г. № 40, стандарт распространяется на наноразмерные углеродные и неуглеродных материалы и композиты на их основе и устанавливает метод определения их

элементного состава с применением растровых измерительных микроскопов с системой рентгеноспектрального микроанализа) и СТБ 2210-2011 «Материалы наноразмерные углеродные и неуглеродные и композиты на их основе. Метод определения параметров с применением электронных растровых измерительных микроскопов» (утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 28 июня 2011 г. № 40, стандарт распространяется на наноразмерные углеродные и неуглеродных материалы и композиты на их основе и устанавливает метод определения линейных размеров наноразмерных структур с применением растровых измерительных микроскопов).

Дальнейшее развитие нанотехнологий неразрывно связано с совершенствованием метрологической базы и разработкой новых стандартов и ТУ на продукцию nanoиндустрии.

### **Литература**

1. Крутиков В.Н. Метрологическое обеспечение, стандартизация и оценка соответствия нанотехнологий и nanoиндустрии. Ч.2.
2. Крутиков В.Н., Золотаревский Ю.М., Андриюшечкин С.Е. // Метрология. 2008. № 3. С. 3–14.
3. Состояние и тенденции развития европейской нанотехнологии. Материалы «NANOFORUM 8» М.: ВНИИОФИ. 2008. – 248 с.
4. Тодуа П.А. Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии // Измерительная техника. 2008. № 5. С. 5–10.
5. Лахов В.М. Метрологическое обеспечение, стандартизация и оценка соответствия нанотехнологий // Компетентность. 2008. № 2. С. 31–35.
6. Окрепилов В.В. Стандартизация и метрология в нанотехнологиях. СПб.: Наука. 2008. – 260 с.

7. Сергеев А.Г. Введение в нанометрологию. Владимир: Изд-во ВлГУ. 2010. – 296 с.

## **METROLOGY OF NANOIDUSTRY: STATE OF ART AND TRENDS**

**Filatov S.A., Dolgikh M.N., Gunkevich A.A., Filatova O.S.,  
Baturev E.V.**

Institute of Heat and Mass Transfer of AV National Academy of  
Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

The current state of work in the field of nano metrology are described. Metrological provision of measurement in the field of nanotechnology and nanotechnology products should thus allow for the development of methods and means to ensure the unity, integrity and traceability of measurements of geometrical, mechanical, physical, chemical, and other parameters of nano-structured objects, materials and nanotechnology, the development of standardized methods of measurement, verification, calibration and testing of measuring physical and chemical parameters and properties of objects and nanostructured materials.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ И РЕАЛИЗАЦИИ ИННОВАЦИЙ

**К.Э. Жаафар<sup>1</sup>, Э.М. Шпилевский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт подготовки научных кадров НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь; [kseniyajaaf@mail.ru](mailto:kseniyajaaf@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН  
Беларуси, Минск, Беларусь; [eshpilevsky@rambler.ru](mailto:eshpilevsky@rambler.ru)

Сформулированы проблемы, которые затрудняют формирование инновационной среды и сдерживают активность участников инновационного рынка – как ученых, так и производителей. Высказаны предложения, которые, по мнению авторов, помогут решению назревших проблем.

За последние десятилетия в мире резко сократился временной разрыв между окончанием научной разработки и началом производства, основанного на этой разработке. На фоне роста численности населения Земли и уменьшения запасов ресурсов возросла конкурентная борьба за доступ к ресурсам и передовые технологии. Рыночная экономика ввергла человечество в дарвинистские экономические и нравственные взаимоотношения, при которых выживает сильнейший. Ранее самостоятельные виды деятельности: образование, наука, производство, продажа продукции – теперь слились в единую экономическую цепочку. Ранее научные разработки доходили до производства за годы и десятилетия после их опубликования через инженеров и изобретателей. Время и ум инженеров позволяли осуществлять отбор наиболее эффективных для данного изделия разработок без всяких организационных форм [1]. В настоящее время мировое сообщество вступает в новый этап экономического развития, этап, в котором будут главенствовать инновационные технологии, т. е. определяющая

роль в развитии экономики должна принадлежать науке [2]. К началу XXI века в определяющих отраслях производства смена технологий стала происходить через 7–8 лет, а в ряде отраслей чаще [1, 3]. Частая смена технологий, обусловленная научно-техническим прогрессом, привела к новому структурированию экономики, необходимости подготовки специалистов с другим набором компетенций, формированию инновационной среды и инновационного мышления.

Эти глобальные процессы отразились на развитии экономик практически всех стран, породили ряд проблем. Перечислим основные из них:

1. В современном обществе потеряна самостоятельная ценность знаний. Дипломированных специалистов избыток, даже с двумя и тремя дипломами, а умеющих решать серьезные задачи, мало. Их надо растить. Должна быть мотивация для получения знаний и умений.

2. Сложившиеся за последние десятилетия тенденции: индивидуализация общества, потеря идеалов, снижение энтузиазма работников, потеря престижа творческого работника – затрудняют формирование инновационной среды.

3. Система стимулирования инновационной деятельности (материальный и моральный компоненты) [3] слабо вдохновляют конкретных новаторов.

4. Созданные инновационные учреждения (технопарки, инкубаторы и т. п.) немногочисленны, еще не имеют достаточного опыта, не всегда укомплектованы квалифицированными кадрами.

5. Промышленные и сельскохозяйственные предприятия – наиболее заинтересованные в инновациях субъекты хозяйствования – не имеют технической и кадровой базы, а также финансовых средств для осуществления такой деятельности.

6. При отборе инновационных научных разработок не определены роль ученых и производителей, правила их

стимулирования, финансовое обеспечение и ответственность организаций.

7. Руководители промышленных и сельскохозяйственных предприятий не заинтересованы в инновационной деятельности, так как она требует финансовых вложений, вносит дополнительные заботы и ответственность, содержит значительный риск. Ведущим специалистам на производстве психологически трудно решать проблемы замены технологии и оборудования, которые только несколько лет назад были освоены и теперь еще могут работать.

8. Научно-техническое и сервисное отставание от передовых стран посеяло недоверие специалистов промышленности к возможности отечественной науки. Это недоверие поддерживается средствами массовой информации и очевидностью краткосрочной выгоды закупки зарекомендовавших себя импортных комплексов. Однако ориентация на импортные технологии обрекает на систематическое отставание, так как на время закупки, а тем более на время введения импортного производственно-технологического комплекса, продавец-разработчик уже, как правило, завершает создание технологии нового поколения.

9. «Утечка мозгов» (ученых и инженеров), причем утечка двойная – за рубеж и внутренняя утечка (работа не по специальности, чаще всего в коммерческих или чиновнических структурах) приобрела катастрофические масштабы: 40% научных сотрудников стран Северной и Южной Америки – выходцы из бывших республик СССР [4]. Кроме того, много инженеров и физиков у нас работает не по специальности. Получается, что выбрав лучших, нацеленных на естественно-научное направление, а затем из них готовим торгашей. В ряде случаев в науку идут те, кого не берут коммерческие структуры.

Решение возникших трудностей в сфере инновационного развития и формирования инновационной среды в странах постсоветского пространства часто пытаются возложить на

ученых. Однако, хотя ученые умеют познавать тайны природы, они, как правило, не умеют применить результаты своих исследований в конкретном практическом производстве. Мировой опыт показывает, что затраты на исследовательскую работу, на изготовление опытного образца разработанного изделия и на организацию его коммерческого производства соотносятся как 1:10:100. Ученому дают одну единицу ресурсов, а спрашивают за 111 [5]. Таким образом, система финансирования и ответственности не соответствует необходимым потребностям.

10. В настоящее время во многих странах, в том числе и в Беларуси, заметно снизился уровень подготовки выпускников средней школы и дипломированных специалистов [5, 6]. Так, по результатам государственного тестирования 2012 г. в Республике Беларусь средний балл составил 23,0 из возможных 100,0 баллов, при этом установленный уровень «старой двойки» составляет 10,0 баллов. Лишь 28 ответов по всем предметам на всю Республику Беларусь были оценены в 100 баллов. Такая ситуация возникла по следующим причинам:

1) уменьшено число часов, отводимое на изучение базового предмета естествознания (физики), на 30%, в то время как в США усиливают физико-математический компонент образования [2, 5];

2) белорусские школьные учебники по физике уступают (и по доходчивости, и по глубине изложения материала) учебникам А.В. Перышкина (60-е гг.) и Г.Я. Мякишева и Б.Б. Буховцева (80-е гг.);

3) за «перестроечные» годы произошло ослабление системы компенсирующего и дополняющего образования (школьные кружки, районные, городские, республиканские дома научно-технического творчества и др.);

4) компьютерные «игры», получившие широкое распространение среди подростков, далеки от целей воспитания,

хотя при правильной постановке дела могли бы стать важным рычагом развития творчества и управления досугом;

5) СМИ практически выключены из образовательной и воспитательной сферы общества и нацелены на развлечение. Многие нравственные категории для нынешней молодёжи абсолютно не понятны и считаются ими устаревшими. Потребление стало смыслом жизни большинства людей. Нацеленность на развитие и созидание отсутствует во многих случаях даже у аспирантов, чего раньше практически не встречалось.

Кроме того, важна инновационная среда, энтузиазм творчества. Высокие результаты, достигнутые в СССР в 30-е – 60-е гг., во многом обеспечены массовым движением новаторов и рационализаторов из среды простых инженеров, техников, рабочих. Будет неправильно не воспользоваться этим опытом.

Образование является важнейшим компонентом формирования человеческого капитала. Ежегодно международные эксперты по заказу Программы развития ООН готовят доклад о развитии человека, где публикуются индексы развития человеческого потенциала (ИРЧП) по странам мира. Этот доклад за 2008–2009 гг. показал, что Беларусь и Россия входят в первую десятку стран с высоким уровнем человеческого развития именно за счет хорошего уровня образования [7].

Осмелимся высказать некоторые предложения, которые хотя бы частичного помогут решению названных выше проблем.

1. Сохранение и приумножение научного и образовательного потенциала требует принятия радикальных мер, направленных на существенное повышение привлекательности научной и инженерной карьеры, приобретение в студенческие годы навыков креативного мышления, интереса к научной и инженерной деятельности. Общественный статус ученого и инженера должен быть

повышен. Кадры, как и прежде, решают всё! Надо вводить табель о рангах и за интеллект платить! Только средствами агитации и моральными стимулами дело не исправить.

2. Должна быть создана педагогика учения (наряду с нынешней педагогикой обучения), которая будет адресована студентам, а не преподавателям и будет учить как приобретать знания, а не как передавать их другим.

3. Для соединения теории и практики необходимо: в вузах после 3–4-летней общеобразовательной подготовки с отрывом от производства (по принципу: факультет–курс–группа) должна следовать индивидуальная подготовка (продолжительностью от 2 до 5 лет) без отрыва от производства при обязательной работе по специальности. Индивидуальная подготовка сопровождается обзорными лекциями, консультациями, лабораторным практикумом.

4. Необходимо создать систему ликвидации пробелов знаний. Компьютерные технологии позволяют такую систему сделать персональной.

5. Для подготовки специалистов, особенно по новым специальностям, важно создание учебников и учебных пособий. Кооперация ученых в этом деле позволяет объединёнными усилиями получить продукт быстрее и качественнее, при этом разделив финансовые затраты.

6. Развитие личности молодого учёного или инженера – государственная задача. Развивающие программы необходимо включать во все формы образовательной системы. Наряду с профессиональной подготовкой должны следовать воспитание профессиональной гордости и ответственности.

7. Стремление к трудовому успеху через кропотливую работу не так легко привить взрослому, уже сложившемуся человеку. При формировании научных интересов и трудовых навыков почти всегда требуется погружение в особую среду, отрыв от привычных связей. Именно подготовка специалистов за рубежом содержит три начала: профессиональная школа,

погружение в творческую среду, отрыв от влияния «улицы». Поэтому обмен молодыми специалистами и аспирантами необходимо практиковать шире, несмотря на некоторые дополнительные финансовые расходы.

### **Литература**

1. Мясникович М. В., Антонова Н. Б., Нехорошева Л. Н. Государственное управление инновационной деятельностью: курс лекций. Минск: Акад. упр. при Президенте Респ. Беларусь, 2007. – 250 с.

2. Обама Б. Наука нужна как никогда раньше. Выступление на ежегодном собрании американской Национальной академии наук 27 апреля 2009 года.

3. Информационные ресурсы Internet. ([www.become.ru](http://www.become.ru); [www.begin.ru](http://www.begin.ru); [www.trainings.ru](http://www.trainings.ru))

4. Шкурко В., Жаафар К., Арсёнов В. Кадры для продвижения инновационных проектов // Наука и инновации. 2010. № 10. С. 68–72; 2010. № 11. С. 67–69

5. Жаафар К.Э., Шпилевский Э.М. Образование для инновационной экономики // J. Intern. scientific public. 2010. Vol. 8, part 2. P. 129–143.

6. Алфёров Ж.И., Садовничий В.А. Образование для России XXI века. // Образование, которое мы можем потерять. М.: МГУ, 2003. С. 83–90.

7. Богдан Н.И. Кадры науки в формировании Национальной инновационной системы Беларуси // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Инновации и подготовка научных кадров высшей квалификации в Республике Беларусь и за рубежом» / Под ред. И.В. Войтова. Минск. 2008.

## **MODERN PROBLEMS OF FORMATION OF INNOVATION ENVIRON**

**<sup>1</sup>Jaafar K.E., <sup>2</sup>Shpilevsky E.M.**

<sup>1</sup>Researchers Training Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; [kseniyajaaf@mail.ru](mailto:kseniyajaaf@mail.ru);

<sup>2</sup>Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; [eshpilevsky@rambler.ru](mailto:eshpilevsky@rambler.ru)

Problems which impede the formation of an innovative environment and inhibit the activity of participants in the innovation market: both scientists and producers. Been some suggestions that the authors believe will help solve pressing problems.

## Содержание

<b>П.А. Витязь, Э.М. Шпилевский, В.И. Жорник, В.С. Урбанович.</b> Новые наноструктурированные углеродсодержащие материалы.....	3
<b>А.В. Абакшонок, А.Ю. Панарин, В.Е. Агабеков, С.Н. Терехов, А.Н. Еремин, Г.К. Жавнерко.</b> Синтез и оптические свойства нанокompозита (Au)Ag.....	19
<b>А.В. Абакшонок, А.Н. Еремин, В.Е. Агабеков, Х.А. Алмодарресие, С.Н. Шахаб.</b> Влияние компонентов поляризационной поливинилспиртовой пленки на синтез наночастиц золота.....	25
<b>Г.С. Бокун, В.С. Вихренко, Р.Н. Ласовский.</b> Динамика структуризации метастабильных состояний решеточных систем.....	32
<b>М.А. Драпиковский, М.А. Заболотный, Ю.М. Барабаш.</b> Кинетика фотоиндуцированных электронных переходов в наноструктурах бактериальных реакционных центров.....	39
<b>Д.В. Соловей, Я. Хубалек.</b> Получение массивов кристаллических нанокolonн диоксида титана методом электрохимического анодирования.....	45
<b>С.В. Звонарев, В.С. Кортов, Т.В. Спиридонова.</b> Спектры и кинетика затухания катодolumинесценции $Cr^{3+}$ -, F и $F^+$ -центров в наноразмерном $Al_2O_3$ .....	51
<b>А.А. Ильичева, Н.А. Михайлина, О.И. Пенькова, Л.И. Подзорова, С.В. Куцев, Н.А. Аладьев.</b> Субструктурные и морфологические изменения нанопорошков T-ZrO <sub>2</sub> от вида пав в золь-гель синтезе прекурсоров.....	57
<b>С.В. Шушков, С.В. Горбатов, Е.М. Приходько, П.А. Давидович, Ф.В. Плевако.</b> Плазменный метод получения наночастиц алюминия и модификация жидких топлив.....	64

<b>Ф.Ф. Комаров, О.В. Мильчанин, Л.А. Власукова, М.А. Моховиков, И.Н. Пархоменко, А.В. Мудрый, В. Веш, Г.А. Исмаилова.</b> Структура и оптические свойства нанокристаллов InAs, синтезированных высокодозной ионной имплантацией в кремний.....	71
<b>Ф.Ф. Комаров, В.В. Пилько, В.А. Кукареко, С.В. Константинов.</b> Формирование твёрдых и сверхтвёрдых наноструктурированных трёхкомпонентных покрытий на основе титана методом реактивного магнетронного осаждения.....	77
<b>В.С. Кортов, С.В. Звонарев.</b> Свойства и применения наноломинофоров.....	85
<b>В.Н. Наумчик.</b> Экспериментальная Физика как базис инженерного образования.....	91
<b>С.В. Никифоров, В.С. Кортов, М.Г. Казанцева.</b> Высокодозная дозиметрия импульсных пучков электронов с использованием наноструктурной керамики на основе Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	97
<b>А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох.</b> Тонкопленочные интегральные гс-элементы на основе островково-сетчатых и столбиково-матричных наноструктур.....	103
<b>В.И. Прокошин, В.В. Углов, А.П. Драпезо, В.А. Ярмолович.</b> Микроминиатюрные гальваномагнитные преобразователи из гетероструктур как основные элементы современных устройств микромагнитоэлектроники.....	113
<b>Н.И. Ходаковский, А.И. Золот, П.А. Мерзвинский.</b> Исследование наноструктур при взаимодействии ферментных систем и рефлексно-сенсорных модулей в организме человека.....	120
<b>А.А. Шагинян, П.К. Акоюн, Л.Г. Арсенян, А.Г. Погосян, В. С. Вихренко, Я.Г. Грода.</b> Конформационные и диффузионные свойства молекул поливинилспирта и поливинилпирролидона.....	126

<b>Р.В. Шалаев, А.М. Прудников, В.Н. Варюхин, С.В. Кутровская, А.И. Линник, С.М. Аракелян.</b> Особенности получения и магнитные свойства пленочных наноструктур Ni-N.....	133
<b>V.K. Pustovalov, A.S. Smetannikov.</b> The processes of laser radiation interaction with system of nanoparticles placed in liquid.....	139
<b>V.K. Pustovalov, A.S. Smetannikov.</b> Computer and analytical modeling of heating of single nanoparticle by optical radiation and its cooling.....	146
<b>T.N. Tarasenko, Z.F. Kravchenko, V.A. Glazunova, O.F. Demidenko, O.V. Ignatenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich.</b> Synthesis, peculiarities of crystal structure, magnetic properties of nanosized powders and bulk $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ( $x = 0,2-1,0$ ).....	153
<b>К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, А.В. Галахов, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, М.Л. Хейфец, В.Т. Сеньють, С.А. Клименко, М.Ю. Копейкина.</b> Свойства наноструктурированных субмикронных порошков $ZrO_2 - Y_2O_3$ , синтезированных ультразвуковым распылительным пиролизом, и керамика на их основе.....	159
<b>С.Д. Латушкина, Д.В. Куис, И.М. Романов, А.Г. Жижченко, О.И. Гапанович, О.Ю. Пискунова.</b> Наноструктурные композитные покрытия (Ti, Al)N, осажденные из сепарированной вакуумно-дуговой плазмы..	169
<b>J.A. Fedotova, P. Zhukowski, T.N. Koltunowicz, A.K. Fedotov.</b> Planar nanostructures with inductive impedance: experiment, theory, application.....	176
<b>Д.М. Фреик, Я.П. Салий, И.М. Лищинский, Я.С. Яворский.</b> Ориентация и топология парофазных наноструктур CdTe и PbTe.....	185

<b>Д.М. Фреик, Б.С. Дзундза, Л.И. Межиловская, Я.С. Яворский.</b> Межфазные границы и механизмы рассеяния носителей заряда в наноструктурах на основе теллурида свинца.....	191
<b>А.М. Прудников, А.И. Линник, Р.В. Шалаев, В.Н. Варюхин, Т.А. Линник.</b> Температурная трансформация наноструктурных нитридов никеля: магнитные и оптические свойства.....	197
<b>В.В. Приседский, В.М. Погибко.</b> Свойства пьезокерамики цирконата-титаната свинца, консолидированной из нанопорошка.....	203
<b>И.Е. Марончук, Т.Ф. Кулюткина, М.В. Найденкова.</b> Установка для выращивания наногетероэпитаксиальных структур из жидкой фазы.....	209
<b>В.М. Ищук, З.А. Самойленко, Н.А. Спиридонов.</b> Локальный распад на межфазных границах и наноструктуры в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца.....	215
<b>М.А. Заболотный, Д.О. Гринько, З.В. Войтенко, Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко, Е.Л. Ефимов.</b> Планарные темплаты на фоточувствительных нанокompозитных термопластических слоях.....	222
<b>О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко.</b> Морфологии ансамблей наночастиц при низкотемпературном LSP.....	229
<b>Л.Г. Гусакова, В.М. Погибко, Д.В. Кузенко.</b> Наноструктурная текстурированная пьезокерамика на основе ниобата калия-натрия.....	238
<b>В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак, В.Н. Спиридонов.</b> Получение нанопорошков титаната бария методом топохимического синтеза из раствора.....	244

<b>Е.А. Манжелий, Д.А. Денисов, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык.</b> Исследование каталитической активности наногибридного материала на основе наночастиц золота и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил)бензола.....	251
<b>Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский.</b> Компьютерное моделирование элементарных блоков для построения кремний-ванадиевых нанопроволок и нанопроводов.....	257
<b>П.С. Гусевик, Г.В. Зинковский, И.М. Спиридонова, С.И. Рябцев.</b> Исследование структуры и физических свойств пленок тройных квазикристаллических систем на основе сплавов Al-Cu, Al-Co.....	264
<b>В.В. Левданский, И. Смолик, В. Здимал.</b> Особенности физико-химических процессов на поверхности наноразмерных объектов.....	270
<b>М.К. Мырзахмет, А.М. Абдрахман.</b> О стабильности кремниевых фуллереноподобных молекул.....	276
<b>М. Danilyuk, A. Messanvi.</b> Effect synthesis pressure and temperature of gallium nitride nanowires on their properties.....	281
<b>А.В. Андрееenko, А.Л. Данилюк.</b> Моделирование намагниченности наночастицы кобальта в магнитной оболочке в переменном поле.....	287
<b>О.Г. Реутская.</b> Полупроводниковые газовые сенсоры с низким энергопотреблением для контроля H <sub>2</sub> и CO на подложке из наноструктурированного $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	293
<b>Т.М. Ульянова, В.С. Урбанович, Л.В. Титова, Л.В. Кульбицкая.</b> Структурные изменения нанопорошка ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) при термобарическом воздействии.....	299

<b>В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, Л.В. Судник.</b> Наноструктурированные покрытия, синтезированные золь-гель методом.....	306
<b>С.И. Покутний, О.В. Науменко.</b> Новый оптический метод определения размеров полупроводниковых квантовых точек.....	312
<b>И.С. Михаловский, В.А. Тарасевич, М.В. Самойлов.</b> Фосфолипидные наноструктурированные дисперсные системы как основа биоцидных препаратов.....	317
<b>А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, В.К. Долгий.</b> Электропроводность нанокompозитных пленок на основе фталоцианина меди.....	323
<b>В.В. Мокляк, В.О. Коцюбинский, А.Б. Грубьяк.</b> Структура, морфология и оптические свойства ультрадисперсного $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	329
<b>Т.Н. Сидорова, А.Л. Данилюк.</b> Отрицательное дифференциальное сопротивление в наноструктуре ферромагнетик/ широкозонный полупроводник/ ферромагнетик.....	335
<b>V.I. Grafutin, E.P. Prokopen, O.V. Pyukhina, V.A. Pyukhin, S.P. Timoshenkov, V.Z. Petrova, A.S. Timoshenkov, A.Simov.</b> Possibilities of studying of nanoobjects in technically important materials and nanomaterials by method of positron annihilation spectroscopy.....	341
<b>Н.Е. Корниенко, Т.О. Буско, Н.П. Кулиш.</b> Изменение колебательных и электронных состояний при радиационном облучении нанопленок TiO <sub>2</sub> с наночастицами Ag и Au.....	349
<b>Н.Е. Корниенко, О.С. Нечипоренко, Т.М. Пинчук- Ругаль, Н.П. Кулиш.</b> Проявление нанокристаллической и аморфных фаз полиэтилена в колебательных спектрах.....	356

<b>Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Р.А. Шкарбань, Е.В. Фигурная.</b> Фазообразование в осажденных наноразмерных пленках на основе Co-Sb....	363
<b>А.М. Магеррамов, М.А. Рамазанов, А.Х. Керимова.</b> Синтез и физико-химические свойства композиционных материалов на основе наночастиц сульфида цинка в матрице полипропилена.....	369
<b>Г.Г. Горох, И.А. Обухов, А.А. Лозовенко, А.И. Захлебаева, Е.А. Сочнева.</b> Формирование нанонитей InSb в пористых матрицах анодного оксида алюминия.....	377
<b>С.А. Филатов, М.Н Долгих, А.А. Гункевич, О.С. Филатова, Е.В. Батырев.</b> Метрологическое обеспечение nanoиндустрии: современное Состояние и перспективы.....	387
<b>К.Э. Жаафар, Э.М. Шпилевский.</b> Современные проблемы создания и реализации инноваций.....	395

Научное издание

## **НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

---

Подписано в печать 04.06.2013.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.  
Гарнитура Times New Roman.  
Усл. печ. л. 23,83. Уч.-изд. л. 21,18.  
Тираж 200 экз. Заказ 30.

---

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова  
НАН Беларуси. 220072, Минск, ул. П. Бровки, 15.  
ЛИ № 02330/0549415 от 08.04.2009.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена  
имени А.В. Лыкова НАН Беларуси.  
220072, Минск, ул. П. Бровки, 15.

ISBN 978-985-6456-87-2

