

Т 59 (8)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (8)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

## X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

### «УГЛЕРОД: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ»

Десятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» была организована при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований и проведена с 6 по 9 июня 2016 г. в Москве г. Троицк Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ) совместно с ЗАО «УНИХИМТЕК», ОАО «НИИГрафит» и Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество» (УГО).

В работе конференции приняло участие 275 человек, в том числе представители Белоруссии, Украины и Армении. Россия представлена 264 участниками из 27 регионов. К работе в конференции было привлечено 76 молодых специалистов, в том числе 42 студента и 34 аспиранта. На обсуждение конференции было представлено 14 пленарных, 71 секционный и 120 стендовых докладов. Проведено два Круглых стола, посвященных тематике фундаментальных исследований и технологиям создания углеродных материалов.

Круглые столы и дискуссия по тематике конференции показали, что выбранная тематика конференции представила значительный интерес для большинства её участников. Заметно вырос уровень докладов и расширилась сфера проводимых и освещаемых в докладах исследований. Значительное внимание уделялось вопросам практического применения получаемых результатов. Из пленарных, устных и стендовых докладов, представленных на конференции участниками, было выделено 34 доклада, на основе которых авторами были подготовлены научные статьи, предлагаемые Вашему вниманию на страницах данного журнала.

Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», д.ф.м.н., профессор  
*В.Д. Бланк*

**Для цитирования:**

Емельянова Т.Ю., Кашкина Л.В., Кулагин В.А., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Немцев И.В., Редькин В.Е. Влияние добавок глобулярного углерода на реологические свойства водоугольных суспензий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 5–11.

**For citation:**

Yemelyanova T.Yu., Kashkina L.V., Kulagin V.A., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Nemtsev I.V., Red'kin V.E. Effect of globular carbon addition on rheological properties of coal-water suspension. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 5–11.

УДК: 662.64, 66.022.51

**Т.Ю. Емельянова, Л.В. Кашкина, В.А. Кулагин, О.П. Стебелева, Э.А. Петраковская,  
И.В. Немцев, В.Е. Редькин**

Татьяна Юрьевна Емельянова (✉), Людмила Васильевна Кашкина (✉)

Кафедра теплофизики, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского, 28, Красноярск, Российская Федерация, 660074

E-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru (✉), sfugeo@mail.ru (✉)

Владимир Алексеевич Кулагин, Олеся Павловна Стебелева

Кафедра теплотехники и гидрогазодинамики, Политехнический институт, Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского, 26а, Красноярск, Российская федерация, 660074

E-mail: v.a.kulagin@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Элеонора Анатольевна Петраковская

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, Российская Федерация, 660021

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

Иван Васильевич Немцев

Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, Российская Федерация, 660021

E-mail: ivan\_nemtsev@mail.ru

Виктор Ефимович Редькин

Кафедра физики конденсированного состояния, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского 26а, Красноярск, Российская федерация, 660074

E-mail: sfu-redkin@mail.ru

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

*Исследованы физико-механические свойства композиционного материала (высококонцентрированная суспензия на основе дистиллированной воды, ультрадисперсного бурого угля, наноразмерных частиц глобулярного углерода Т-900). Установлено, что в суспензии наночастицы углерода низких концентраций (0,04, 0,08, 2 мас.%) являются диспергирующими агентами. При определенных кавитационных режимах в частицах наночуглерода обнаружена поверхностная сегрегация примесей кислорода. Кинетика горения порошка дисперсной фазы суспензии с добавкой 2 мас.% наночуглерода отличается от горения исходного угля.*

**Ключевые слова:** композиционные материалы, полимерные наноккомпозиты, углеродные наномодификаторы, поверхностная сегрегация, гидродинамическая кавитация

**T.Yu. Yemelyanova, L.V. Kashkina, V.A. Kulagin, O.P. Stebeleva, E.A. Petrakovskaya,  
I.V. Nemtsev, V.E. Red'kin**

Tatyana Yu. Emelyanova (✉), Lyudmila V. Kashkina (✉)

Department of thermal physic, School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Kyrensky st., 28, Krasnoyarsk, Russia, 660074

E-mail: emelyanovatatiana.sfu@mail.ru (✉), sfugeo@mail.ru (✉)

Vladimir A. Kulagin, Olesya P. Stebeleva

Department of Heat Technology and Fluid Dynamics, Polytechnic School, Siberian Federal University, Kyrensky st., 26a, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660074

E-mail: v.a.kulagin@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Eleanora A. Petrakovskaya

Kirensky Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660021

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

Ivan V. Nemcev

Krasnoyarsk Science Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660021

E-mail: ivan\_nemtsev@mail.ru

Victor E. Redkin

Department of solid state physic, School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Kyrensky st., 26a, Krasnoyarsk, Russian Federation, 660074

E-mail: sfu-redkin@mail.ru

## **EFFECT OF GLOBULAR CARBON ADDITION ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COAL-WATER SUSPENSION**

*The physical-mechanical properties was studied for the composite material (the highly concentrated suspension based on distilled water, ultra fine brown coal, nano particles of the globular carbon T-900). It was found that carbon nano particles at low concentrations (0.04, 0.08 2 wt.%) can be dispersing agents. Under certain cavitation modes the surface segregation of oxygen impurities was detected in the nano carbon particles. The combustion kinetics of dispersed phase powder of suspension with the addition of 2 wt.% nano carbon differs from the original coal combustion.*

**Key words:** composite materials, polymer nano composites, carbon nano modifiers, surface segregation, hydrodynamic cavitation

### **ВВЕДЕНИЕ**

Полимерные нанокомпозиты – новый класс композиционных материалов. В настоящее время синтез, исследование и применение этих материалов вызывает большой интерес с точки зрения науки и практики. Уголь – горная порода, состоит из неоднородной органической массы (ОМУ), ми-

неральных включений и влаги. ОМУ – природный аморфный полимер со сложным молекулярным строением, пространственная надмолекулярная структура которого включает аморфные (неупорядоченные) и кристаллические (сравнительно упорядоченные) участки, различающиеся плотностью упаковки, средним размером, подвижностью. Бурые угли имеют неупорядоченную струк-

туру, большое количество функциональных групп (-ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>, -SH), которые могут принимать участие в адсорбционных взаимодействиях [1].

Нанокompозиты в виде водоугольных суспензий с наночастицами диоксида кремния исследовались в работе [2]. Частицы вводились в суспензии с целью стабилизации топливных дисперсных систем. В работе [3] сообщалось о синтезе двух полимерных нанокompозитов: нанокремнийводоугольного топлива (НАНОКОВУТ) и жидкого аэрогеля на основе ультрадисперсного порошка угля с добавлением (0,1-0,5 мас.%) наноструктурированного кремния. Предполагается использовать полученные композиты в топливной энергетике, в солнечной энергетике, производстве фильтров и т.д.

В данной работе исследовался полимерный нанокompозит – высококонцентрированная суспензия из тонкоизмельченного бурого угля, наноразмерных частиц глобулярного углерода Т-900 и дистиллированной воды.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были рассмотрены физико-механические свойства водоугольных суспензий (ВУС) на основе Канско-Ачинского бурого угля (зольность 8%, влажность <10%, высушен на воздухе при 20 °С в течение трех месяцев) с добавками глобулярного технического углерода (ТУ) марки Т-900, концентрации 0,04, 0,08, 2 мас.% с использованием комплекса современных физических методов. Дробление угля проводили в лабораторной мельнице МБЛ-100, порошок Т-900 добавляли к навеске измельченного угля с последующим механическим перемешиванием смеси. Приготовление высококонцентрированной ВУС (50 мас.%) выполнялось при двух режимах: ВУС1 – мокрый помол смеси в течение 3 мин в высокоскоростном лабораторном блендере (3000 и 5000 об/мин) и ВУС2 – диспергирование (3 мин) в гидродинамическом генераторе роторного типа (10000 об/мин) при кавитационном режиме [4, 5]. Марка ТУ выбрана по эффективности его поглощения полиуретаном. Этот пористый полимер использовался в качестве модельной системы, эффективность поглощения углерода изучалась гравиметрическим методом. Анализировалось изменение массы пенополиуретана (весы KERN-770-600) после пропитки в углеродсодержащей водной суспензии, обработанной в гидродинамическом генераторе роторного типа при кавитационных режимах. Исследовалось шесть суспензий с дисперсными фазами: древесная сажа, фуллеренсодержащая сажа, природный графит, таунит, технические углероды Т-900, Т-701. Вы-

явлено, что Т-900 обладает максимальной поглощательной способностью полиуретаном (после фуллеренсодержащей сажи) [6]. Определение гранулометрического состава частиц угля класса крупности выше 40 мкм осуществлялось методом сухого фракционирования на ситах по стандартной методике, в диапазоне от 40 мкм до 10 нм. Измерения выполнены на приборе CPS Disc Centrifuge DC 2400.

Проведено сравнение гранулометрических составов ВУС1 и ВУС2 (относительная масса, относительная площадь поверхности, количество частиц). Стабильность ВУС оценивали наличием расслоения при выдерживании суспензий в стеклянных цилиндрах объемом 100 мл при 20 °С. Исследование реологических свойств ВУС1 и ВУС2 выполнено на ротационном вискозиметре Rheotest-2 (Германия), спектры электронного магнитного резонанса регистрировались на ЭМР-спектрометре X-диапазона SE/X-2544, Bruker. Изображение частиц Т-900 получены на электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000 (×5000), элементный анализ и картирование локальных участков образца выполнены на микрозондовом анализаторе (EDX) Bruker XFlash 430 (Центр коллективного пользования КНЦ СО РАН). Теплофизические характеристики порошковых образцов высушенной дисперсной фазы ВУС получены на приборе синхронного термического анализа STA Yupiter Netzsch (STA 449C).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частицы сажевого порошка Т-900 характеризуются узким гранулометрическим составом, средний размер частиц – 160 нм, после обработки в блендере – 80 нм, диспергирование в генераторе при 10000 об/мин практически не изменило средний размер частиц. Турбулентное микроперемешивание при приготовлении ВУС позволило получить гомогенные смеси воды и угля в виде вязкой пасты с содержанием угольных частиц коллоидных размеров (<50 мкм) свыше 60% от общей массы дисперсной фазы. Исходный измельченный в мельнице уголь и твердые фракции ВУС1 и ВУС2 имеют бимодальное распределение, для угольного порошка пики распределения 170 мкм...4,5 мкм; для ВУС1 – 50 мкм...3,8 мкм, для ВУС2 – 50 мкм...3,5 мкм. Размеры соседних фракций в ВУС1 относятся как ~ 1:13. Формы кривых распределения частиц по размерам (фракции <50 мкм) для ВУС1 и ВУС2 с добавками Т-900 различны (рис. 1). Отчетливо проявляется влияние добавок ТУ для ВУС2. На кривых распределения частиц по размерам появляются дополнительные пики.

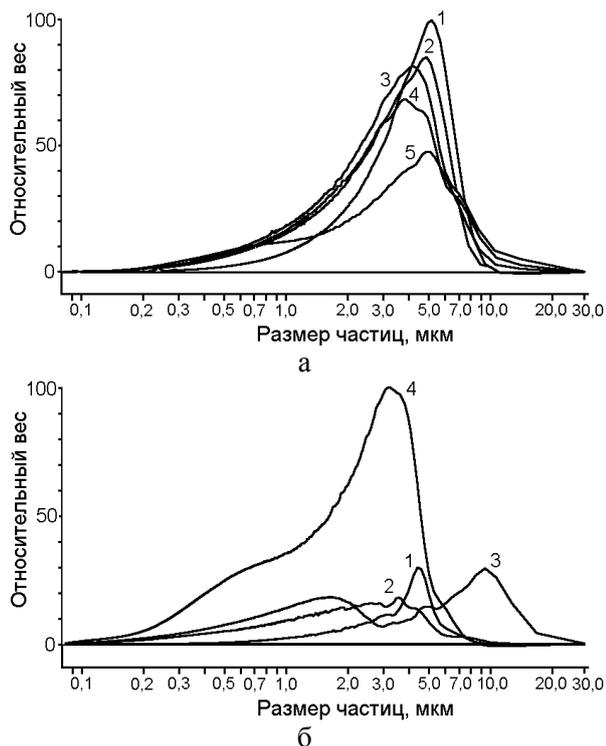


Рис. 1. Кривые распределения частиц твердой фазы ВУС по размерам (а) ВУС1, (б) ВУС2 (1 – уголь, 2 – ВУС, 3 – ВУС+0,08% ТУ, 4 – ВУС+0,04% ТУ, 5 – ВУС+2% ТУ)  
Fig. 1. Curves of the particles size distribution of CWS solid phase (а) CWS1, (б) CWS2 (1 – coal, 2 – CWS, 3 – CWS+0.08% CB, 4 – CWS+0.04% CB, 5 – CWS+2% CB)

Изучение кинетики изменения оптической плотности однопроцентных осветленных суспензий показало, что в ВУС1 с добавкой 2 мас.% ТУ наблюдается уменьшение агрегированности частиц по сравнению с исходной и с добавками 0,04 и 0,08 мас.%. По методике определения объема осветленного остатка (ООС) проведено исследование седиментационных свойств ВУС1. Было получено, что величина ООС в ВУС1 с добавкой 2 мас.% ТУ после 10 сут отстаивания в 1,5 раза меньше, чем в ВУС1 без добавок, добавка Т-900 стабилизирует ВУС1, увеличивая время седиментации, действует как диспергирующий агент.

На рис. 2 приведены реологические кривые для ВУС1 и ВУС2 с добавками. Реологические кривые для ВУС1 и ВУС2 подобны кривым для псевдопластической неньютоновской жидкости.

На участке скорости сдвига  $10-220 \text{ c}^{-1}$  кривые вязкости для ВУС1 аппроксимируются степенной функцией  $\tau = K^n$ , где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $K$  – коэффициент консистенции,  $n$  – индекс течения (рис. 2 а, б). Величина  $K$  пропорциональна вязкости, параметр  $n$  характеризует степень неньютоновского поведения жидкости. Согласно экспериментальным данным при низких дозиров-

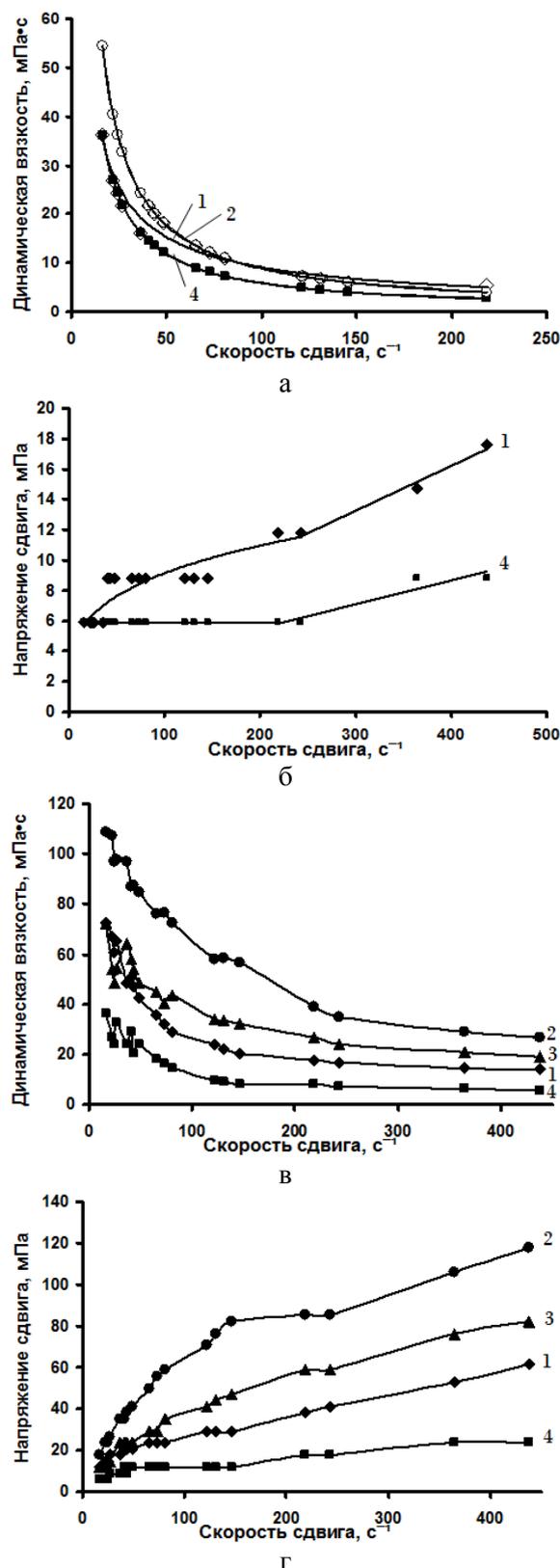


Рис. 2. Динамическая вязкость и кривые течения (а, б) ВУС1 и (в, г) ВУС2 (1–ВУС, 2–ВУС+0,04 мас.% ТУ, 3–ВУС+0,08 мас.% ТУ, 4–ВУС+2 мас.% ТУ)  
Fig. 2. The dynamic viscosity and flow curves (а, б) CWS1 and (в, г) CWS2 (1 – CWS, 2 – CWS+0.04 wt.% CB, 3 – CWS+0.08 wt.% CB, 4 – CWS+2 wt.% CB)

ках добавок нанюглерода (ТУ) можно как увеличивать, так и уменьшать вязкость ВУС.

Добавка нанюглерода в ВУС1 в количестве 0,04 мас.% увеличивает вязкость, а 2 мас.% уменьшает. Для ВУС2 кривые динамической вязкости аппроксимируются степенной функцией только для образца с добавкой 2 мас.% углерода, для остальных кривых (добавки 0,04 и 0,08 мас.%) функции аппроксимации другие. Для 2 мас.% добавки вязкость уменьшается, а при концентрациях 0,04 и 0,08 мас.% увеличивается (рис. 2 в, г).

Спектры ЭМР угольных частиц (рис. 3 а) и твердой фазы ВУС [4] идентичны. Наблюдаются примеси с магнитными ионами железа, хрома, кобальта, ионы серы, кремния, кислорода. По данным ЭМР кавитационный режим (ВУС2) инициирует изменение электронной структуры дисперсной фазы и появление новых укрупненных структур, например, кластеров железа.

Спектр ЭМР образца Т-900 при 295 К (рис. 3б) моделируется с помощью трех линий формы Лоренца, соответствующих содержащимся в образце примесям с магнитными ионами. Это оксиды железа, хрома и кобальта (<1%), окруженные ионами кислорода, серы, кремния, калия и др. Гидродинамическое воздействие на порошок Т-900 при разных режимах вращения в высокоскоростном лабораторном блендере изменяет вид спектра (рис. 3в). При 3000 об/мин спектр моделируется 2 линиями Лоренца, при 5000 об/мин – тремя, основная линия разлагается на две (проявление анизотропии в электронной структуре). При кавитационных режимах вид спектра ЭМР Т-900 (рис. 3г) изменился вследствие изменения магнитных свойств примесных магнитных центров, принадлежащих мелким суперпарамагнитным частицам. Фиксируется их укрупнение, формируются более однородные частицы из ионов оксидов железа и других элементов.

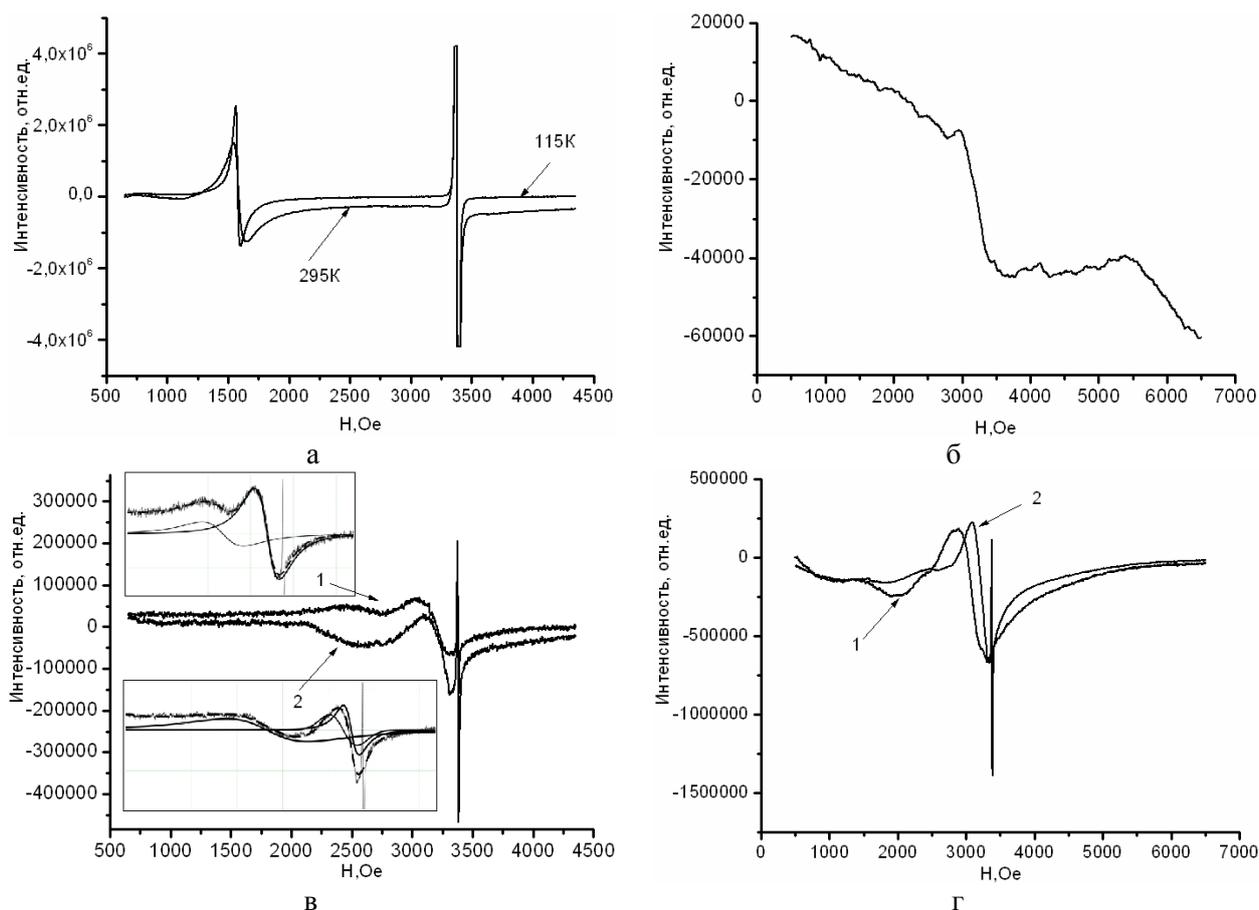
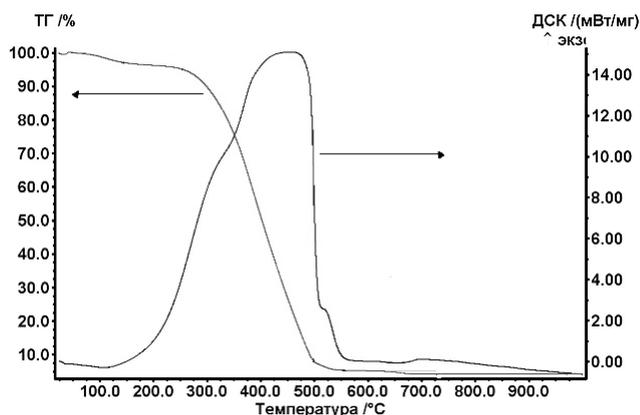
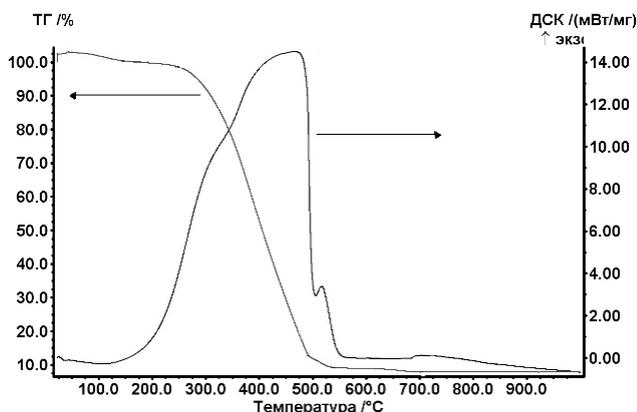


Рис. 3. Спектры ЭМР (а) исходного угля при различной температуре, (б) углерода Т-900 при 295К, (в) порошка Т-900 после обработки в высокоскоростном блендере (1 – 3000 об/мин, 2 – 5000 об/мин, 293К), (г) порошка Т-900 после диспергирования с кавитацией, 10000 об/мин (1 – 293К, 2 – 110К)

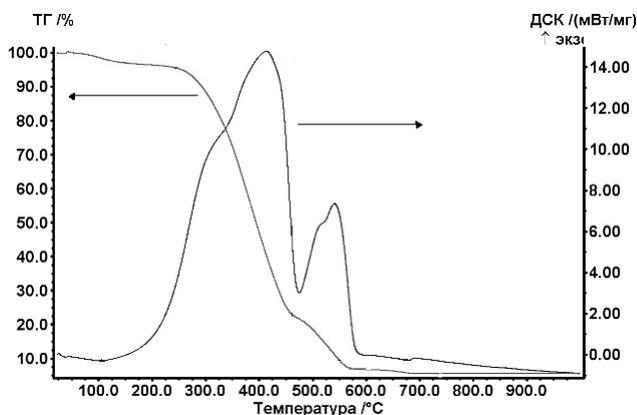
Fig. 3. The EMR spectra (a) initial coal at different temperatures, (б) carbon T-900 at 295K, (в) powder T-900 after treatment in a high speed blender (1 – 3000 rev/min 2 - 5000 rev/min, 293 K), (г) T-900 powder after the cavitation dispersion at 10000 rev/min (1 - 293 K, 2 - 110K)



а



б



в

Рис. 4. Кривые СТА (а) угля, (б) ВУС1, (в) ВУС1 и ВУС2 с добавкой 2 мас. % (ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии)

Fig. 4. The STA curves (a) coal, (б) CWS1, (в) CWS1 and CWS2 with the addition of 2wt.% (ТГ – weight loss curve, ДСК – differential scanning calorimetry curve)

По данным РЭМ углерод Т-900 – частицы размером от 100 до 200 нм, форма близкая к сферической, после диспергирования ~80 нм. Общее содержание примесей железа, оксида железа, оксида кремния, алюмосиликатов (частицы разме-

ром 2-20 мкм) менее 1%. После кавитационного воздействия произошло насыщение поверхности образца кислородом (до 20 атомарных %). Это может быть объяснено двумя причинами. Первая – поверхностная сегрегация примесей за счет интенсивного перемешивания, примеси ионов кислорода «выталкиваются» из объема материала, вблизи границ схлопывающихся кавитационных пузырьков происходит их локализация и укрупнение [7]. Второе – термолит воды при кавитации [8]. Присутствие кислорода могло вызвать изменения зарядовой структуры приповерхностного слоя и активизировать частицы нанолуглерода.

Известно, что ВУС активно используется в качестве жидкого топлива [5]. В работе проведены исследования теплофизических характеристик угля и порошков высушенной дисперсной фазы ВУС1, ВУС2 (рис. 4). Термические превращения угля начинаются при температурах ~ 200 °С. По данным СТА в интервале от 120 °С до 500 °С наблюдается уширенный (большое число неразрешенных линий) экзотермический пик. При этих температурах возникает разрыв связей, прикрепляющих функциональные группы к кольцевым структурам угля. Образуются газовые компоненты, такие как CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, происходит разрушение связей углерода с сульфидами, карбоксильными группами и т.д. По данным СТА при горении образцов угля и порошков дисперсной фазы ВУС1 и ВУС2 выделяется одинаковое количество энергии (19,9±0,8) кДж/г. В интервале от 500 °С до 570 °С на кривой характеристики теплового эффекта (ДСК) для угля наблюдается слабый, плохо разрешенный экзотермический пик (рис. 4а). Аналогичные пики, но более интенсивные наблюдаются в ВУС1 и ВУС2 (рис. 4б, в). Добавки ТУ усиливают интенсивность пика, т.е. кинетику горения твердой фазы ВУС.

Таким образом, в работе показано, что в процессе синтеза композиционного материала (высококонцентрированная суспензия на основе дистиллированной воды, ультрадисперсного бурого угля, частиц глобулярного углерода Т-900) с использованием кавитационных режимов возможно получение полимерного нанокомпозита с новыми физико-механическими свойствами.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «16-38-00477 мол\_а».*

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К.** *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2008. № 3. С. 14-24.
2. **Савицкий Д.П., Макарова Е.В., Макаров А.С.** *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2015. Т. 13. № 1. С.15-24.
3. **Корзун К.А., Ковалевский А.А., Лабунов В.А.** Структурные преобразования углей для нанотоплива. Тез. докл. Междунар. научн.-практ. конф. «Полимерные композиты и трибология». Гомель. 2015. С. 121.
4. **Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю.** *Иzv. Вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 30-33.
5. **Кашкина Л.В., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Петраковская Э.А.** *Иzv. вузов. Физика*. 2015. Т. 58. № 7/2. С. 88-94.
6. **Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А.** Использование активных углеродных суспензий для получения композиционных поглощающих материалов в СВЧ-диапазоне на основе полиуретана. Мат. VI Всерос. научн.-мет. конф. Современное естественнонаучное образование: достижения и инновации». Красноярск. 2013. С. 290-294.
7. **Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М.** *Конд. среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. N 3. С. 392-398.
8. **Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Чжи-Ин Чжэн, Цянь Ли, Фэн-Чэнь Ли.** *Журнал СФУ. Техн. и технол.* 2014. Т. 7. № 5. С. 605-614.

REFERENCES

1. **Alekseev A.D., Vasilenko T.A., Kirillov A.K.** *JMS*. 2008. V. 44. N 3. P. 235-244. DOI: 10.1007/s10913-008-0013-2.
2. **Savitskii D.P., Makarova E.V., Makarov A.S.** *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotechnologii*. 2015. V. 13. N 1. С. 15-24 (in Russian).
3. **Korzun K.A., Kovalevsky A.A., Labunov V.A.** Structure transformation of coals for nano fuels. Presentations of Int. Sci.-Pract. Conference «Polymer compositions and tribology». Gomel. 2015. P. 121 (in Russian).
4. **Kashkina L.V., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Emelyanova T.Yu.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 30-33 (in Russian).
5. **Kashkina L.V., Emelyanova T.Y., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A.** *Izv. vuzov. Fizika*. 2015. V. 58. N 7/2. P. 88-94 (in Russian).
6. **Emelyanova T.Yu., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Petrakovskaya E.A.** Application of active carbon suspensions for preparing composite absorption materials in MW range on the basis of polyurethane. Proceedings of VI All-Russia Conf. «Modern natural-science education: achievements and innovations». Krasnoyarsk. 2013. P. 290-294 (in Russian).
7. **Karmokova R.Yu., Karmokov A.M.** *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2015. V. 17. N 3. P. 392-398 (in Russian).
8. **Kulagin V.A., Sapozhnikova E.S., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Zheng Zh., Li Q., Li F-C.** *Zhurn. SFU*. 2014. V. 7. N 5. P. 605-614 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 01.08.2016

**Для цитирования:**

Караева А.Р., Жукова Е.А., Урванов С.А., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З. Модификация поверхности двустенных углеродных нанотрубок фуллереном  $C_{60}$ . *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 12–20.

**For citation:**

Karaeva A.R., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Senatulin B.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z. Modification of surface of double wall carbon nano tubes by fullerene  $C_{60}$ . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 12–20.

УДК 539.2, 544.032.6

**А.Р. Караева, Е.А. Жукова, С.А. Урванов, Б.Р. Сенатулин, Е.А. Скрылева, В.З. Мордкович**

Аида Разимовна Караева (✉), Екатерина Александровна Жукова, Сергей Алексеевич Урванов, Владимир Зальманович Мордкович

Отдел новых химических технологий и наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, д. 7а, г. Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: karaevaar@tisnum.ru (✉), katzhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Борис Романович Сенатулин, Елена Александровна Скрылева

Кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Московский институт стали и сплавов), Ленинский просп., 4, Москва, Российская Федерация, 119049

E-mail: borisrs@yandex.ru, easkryleva@gmail.com

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
ФУЛЛЕРЕНОМ  $C_{60}$**

*Получены образцы композитов на основе двустенных углеродных нанотрубок и фуллеренов. Полученные образцы подвергнуты последующей лазерной обработке. Между двумя углеродными компонентами композита методом РФЭС доказано наличие плотного контакта. Эффект дифференциальной зарядки исчезает после лазерной обработки, что вызвано фотополимеризацией кластеров фуллерена. Исследование образцов методом ПЭМ показало, что после облучения на поверхности нанотрубок появляется сплошное плотноупакованное покрытие из сшитых кластеров  $C_{60}$ .*

**Ключевые слова:** композиционный материал, ДУНТ,  $C_{60}$ , РФЭС, эффект дифференциальной зарядки, окислительная модификация, лазерная обработка

**A.R. Karaeva, E.A. Zhukova, S.A. Urvanov, B.R. Senatulin, E.A. Skryleva, V.Z. Mordkovich**

Aida R. Karaeva (✉), Ekaterina A. Zhukova, Sergei A. Urvanov, Vladimir Z. Mordkovich  
Department of New Chemical Technologies and Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Central str., 7a, Moscow, Troitsk, 142190, Russia,  
E-mail: karaevaar@tisnum.ru (✉), katzazhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Boris R. Senatulin, Elena A. Skryleva  
Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology "MISIS" (Moscow Institute of Steel and Alloys), Leninsky ave., 4, Moscow, 119049, Russia  
E-mail: borisrs@yandex.ru, easkryleva@gmail.com

### **MODIFICATION OF SURFACE OF DOUBLE WALL CARBON NANO TUBES BY FULLERENE C<sub>60</sub>**

*The composite samples based on double-wall carbon nano tubes and fullerenes followed by laser treatment were prepared. XPS confirmed existence of essential contact between two components of the composite. The differential charging effect disappears after laser processing, which induces photopolymerization of fullerene clusters. The TEM showed close-packed continuous coating of cross-linked C<sub>60</sub> clusters formed on the surface of nano tubes after laser irradiation.*

**Key words:** DWCNT, C<sub>60</sub>, composites, XPS, differential charging effect, oxidative modification, laser processing

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Углеродные нанотрубки (УНТ) и фуллерены (C<sub>60</sub>), с момента их открытия, привлекают внимание многих исследователей благодаря своим уникальным свойствам и, как следствие, широким спектром возможных путей их практического использования. Эти наноструктуры представляют собой гигантские каркасные однослойные либо многослойные молекулы, состоящие из сочетания углеродных гексагонов и пентагонов. Диаметр фуллерена C<sub>60</sub> равен 0,67 нм, тогда как характерные диаметры одностенных нанотрубок – 1-3 нм, двух- и многостенных – 4–100 нм [1, 2].

Модуль упругости изолированного фуллерена C<sub>60</sub> экстремально высок – 800–900 ГПа [3, 4]. Твердость кристаллов из фуллеренов C<sub>60</sub> (сверхтвердых фуллеритов) выше, чем для алмаза [5]. Не менее интересны механические свойства УНТ – модуль Юнга индивидуальной нанотрубки составляет 800-1200 ГПа [6, 7]. Эти оценки легли в основу гипотезы многих исследователей о возможности получения уникальных углеродных ма-

териалов на основе УНТ и фуллеренов. Серьезной проблемой при создании углеродных материалов на основе УНТ и C<sub>60</sub> является слабая связь между отдельными углеродными нанотрубками и фуллеренами, как связующим компонентом, что связано с высокой химической инертностью последних.

В литературе [8-10] есть подтверждения, что модифицировать фуллеренами и фуллереноподобными материалами поверхность углерода возможно. Например, связать молекулу фуллерена с графитоподобными поверхностями – монофиламентами углеродных волокон. При этом на поверхности монофиламентов образуются фуллереновые наноструктуры [8], повышающие прочность волокна и изменяющие его адгезионные свойства. Этому способствуют высокое сродство фуллеренов и графитовой поверхности [11, 12]. Поверхность УНТ имеет сходное строение с графитовыми плоскостями, однако, в связи с отклонением от плоской структуры, нанотрубки можно функционализировать. В работе [9] смоделировали взаимодействия фуллеренов и монослоя графи-

та – графена: установили, что межмолекулярные взаимодействия даже без образования ковалентной связи, обусловленные лишь силами Ван-дер-Ваальса, играют важную роль в формировании связи между адсорбированными молекулами фуллерена и графена. Авторы [8, 9] делают вывод, что даже при не ковалентном взаимодействии фуллеренов и графена образуется общая электронная структура, что способствует адсорбции фуллерена на графите и подобных ему структурах. Более того, в исследовании [10] экспериментально применили это свойство фуллеренов в создании элемента для солнечных батарей.

Отдельный интерес представляют двустенные углеродные нанотрубки (ДУНТ) [13], так как с одной стороны по своим характеристикам они близки к одностенным нанотрубкам, но в то же время дефекты на одном из слоев не так сильно сказываются на их свойствах. Такое строение открывает широкие возможности по функционализации ДУНТ за счет внешнего слоя, что делает их перспективным наномодификатором композиционных материалов.

В данной работе исследовали образцы композитов из углеродных материалов на основе ДУНТ и  $C_{60}$ , где в качестве основного компонента будут выступать нанотрубки, а в качестве связующего – фуллерены. Основной задачей исследования было доказать наличие контакта между нанотрубками и молекулами фуллерена  $C_{60}$ . Для детектирования двух углеродных компонентов композита и установления природы взаимодействия фуллерена и нанотрубок использовали метод РФЭС. Разделение углеродов с различной электронной структурой осуществлялось на основе сравнительного анализа параметров спектров высокого разрешения  $C1s$  образцов ДУНТ и  $C_{60}$ , а также с помощью эффекта дифференциальной зарядки, возникающей при эмиссии электронов из атомов фуллерена и ДУНТ, компонент с различной электрической проводимостью. Для исследований образцов на основе ДУНТ и  $C_{60}$  также использовали электронную микроскопию (ПЭМ/ЭДС, РЭМ), КРС и др.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ДУНТ с диаметром от 3 до 6 нм были получены методом химического газофазного осаждения (CVD-метод) по методике, описанной в [14], и представляли собой извлеченные из реактора массивы малослойных нанотрубок. Образцы исходных ДУНТ обозначим как УНТ1. Исходные нанотрубки подвергали окислительной модифи-

кации: термической (380 °С на воздухе) и химической обработке (65-%  $HNO_3$ ), освобождающей от частиц катализатора, аморфного углерода и других посторонних частиц. Образцы обработанных ДУНТ обозначим как УНТ2. Образцы УНТ1 и УНТ2 модифицировали фуллереном  $C_{60}$  с последующей фотополимеризацией для образования стойких наноструктур.

Согласно [15-17] фотополимеризацию фуллерена ингибирует присутствие кислорода, поэтому все операции по приготовлению раствора  $C_{60}$  и пропитки нанотрубок проводились в защитной атмосфере аргона. Фотополимеризация [18] начинает происходить при облучении с интенсивностью в диапазоне от 1 до 100 Вт/см<sup>2</sup>, однако при интенсивности облучения выше 17 Вт/см<sup>2</sup> начинает происходить процесс термодеструкции полимерной фазы за счет нагрева лазером.

Получали композиты из ДУНТ и  $C_{60}$  в два этапа: модификация образцов ДУНТ фуллереном  $C_{60}$  и лазерная обработка.

На первом этапе фуллерен  $C_{60}$  предварительно растворяли в сероуглероде ( $CS_2$ ). Чистота исходного порошка фуллерена составляла 99,5%. Образцы УНТ1 и УНТ2 погружали в насыщенный раствор  $C_{60}$  в  $CS_2$  выдерживали в течение 1 сут при температуре 25 °С. Пропитанные фуллереном образцы нанотрубок высушивали, и остатки растворителя удаляли в потоке аргона при температуре 100 °С. Таким образом, получали соответственно образцы композитов: КМ1 (УНТ1+ $C_{60}$ ) и КМ2 (УНТ2+ $C_{60}$ ).

На втором этапе синтеза композиты КМ1 и КМ2 подвергали облучению лазером с длиной волны 514 нм и интенсивностью 10,3 Вт/см<sup>2</sup>. Доза облучения образцов с фуллеренами лазером – 9,6 Дж/мм<sup>2</sup>, мощность облучения – 1,3 Вт. Получали образцы композитов на основе полимеризованного фуллерена и ДУНТ, соответственно, КМП1 и КМП2.

Исследования химического состава поверхности образцов отдельных компонент композита и композитов проводили методом РФЭС на спектрометре РНІ 5000 *VersaProbe* II, ULVAC-RNІ. INC. Использовали монохроматическое  $Al\ K\alpha$  – излучение мощностью 25 или 50 Вт, диаметр области анализа составлял 100 или 200 мкм. Образцы ДУНТ в виде агломерированных нитей закрепляли на держателе так, чтобы фоновый сигнал от держателя отсутствовал. Порошок  $C_{60}$  вдавливали в In фольгу.

Полный элементный состав образцов определяли по обзорным спектрам, снятым в диапа-

зоне от 0 до 1100 эВ при энергии пропускания анализатора 93,9 эВ. Спектры высокого разрешения (ВР) C1s, O1s снимали при энергии пропускания 11,75 эВ, энергетическое разрешение, определенное, как полная ширина на полувысоте (ПШПВ) пика C1s ДУНТ составила 0,55 эВ. Аппроксимацию спектров ВР выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с добавлением или без добавления асимметрии. Анализ проводили в нескольких точках на каждом образце.

Шкала энергий связи, Eсв, откалибрована по спектрам металлов: Au4f – 83,96 эВ, Ag3d – 368,27 эВ и Cu2p3/2 – 932,62 эВ. Энергия связи спектра углерода ДУНТ C1s составила 284,45 ± 0,05 эВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### Двустенные углеродные нанотрубки

Анализ образцов ДУНТ методом РФЭС показал, что в обзорных спектрах УНТ1 присутствуют линии железа и кислорода. Концентрация железа колеблется от 0,5 до 2,0 ат. %, концентрация кислорода не превышает 1,0 ат. %. В образцах УНТ2 линии железа в обзорных спектрах отсутствовали, что указывает на полное удаление катализатора. Концентрация кислорода в образцах УНТ2 увеличилась до 3,0–5,0 ат. %. Эти результаты хорошо согласуются с данными элементного состава образцов, определенного методом микроанализа (ПЭМ/ЭДС).

Увеличение концентрации кислорода после химической очистки связано с появлением функциональных групп, которые проявились на спектрах углерода C1s. Спектр C1s образца УНТ1 имеет характерный для нанотрубок вид: основной асимметричный пик 1 (284,45 эВ), и спутник, обусловленный потерями на возбуждение  $\pi$ - $\pi^*$  переходов и  $\pi$ -плазмона ( $\pi$ -спутник), смещенный от основного пика на 6,1 эВ, (рис. 1а). В спектре C1s образца УНТ2 появились дополнительные пики: пик 2 (286,4–286,9 эВ) – C–ОН и –C–O–C– группы, и пик 3 (287,5–288,5 эВ) – C=O, (рис. 1б), [19–21]. Группы –COOC– и –COOH дают пики в области более высоких энергий 288,6–289,4 эВ, при малой концентрации выделение этих пиков на фоне экспоненциального хвоста пика 1 проблематично. В работе [22] явное выделение пика на 288,7 эВ в спектрах C1s карбоксилированных нанотрубок наблюдали при более высоких концентрациях кислорода, 8–13 ат. %.

Наличие в спектрах C1s образцов УНТ2 после очистки двух пиков от связей с кислородом

согласуется со спектрами самого кислорода O1s, в которых одинарную O–C связь наблюдали, как пик в области 532,8 эВ, и двойную связь O=C, как пик в области 531,0 эВ. В образце исходных УНТ1, в котором содержание кислорода минимально, X(O)/X(C) не превышает 0,01, интенсивность спектра кислорода немного превышает уровень фона, Eсв около 532 эВ, это адсорбированный кислород.

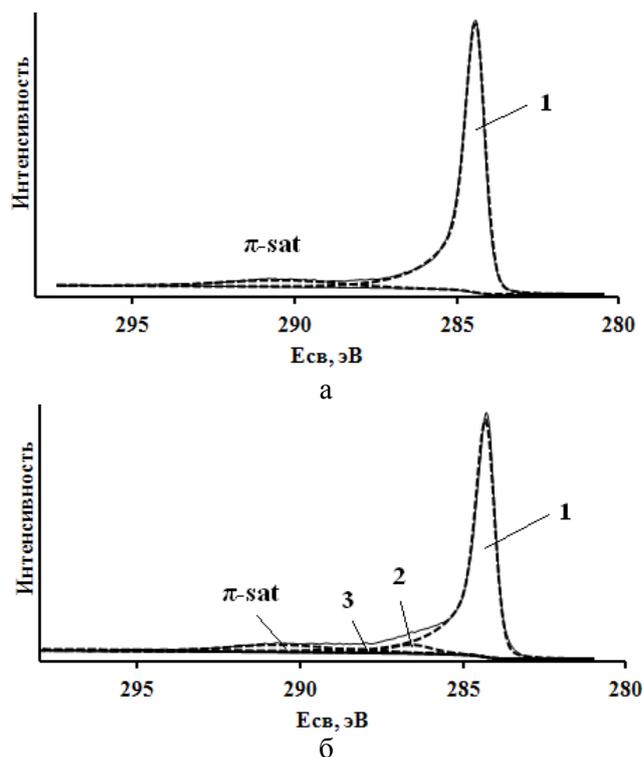


Рис. 1. Спектры C1s образцов: а – УНТ1, б – УНТ2  
Fig. 1. C1s spectra of samples: а – CNT1 and б – CNT2

##### Фуллерены

Анализ обзорных спектров порошка конденсированного C60 не выявил присутствия каких-либо примесей, кроме адсорбированного кислорода (менее 0,3 ат. %). Съёмка спектров образцов C60 сопровождалась довольно сильной электростатической зарядкой, энергетический сдвиг спектров без компенсации зарядки составлял несколько сотен эВ. Как известно, зарядка при использовании монохроматического сфокусированного рентгеновского излучения для анализа непроводящих образцов проявляется заметно сильнее, чем в случае стандартного излучения [23]. Для устранения этой проблемы спектры образца C60 снимали с нейтрализацией заряда, для чего использовали электроны и ионы низких энергий.

Спектр C1s C60 имеет форму, отличную от спектров ДУНТ. Асимметрия спектров C1s ДУНТ

обусловлена потерями на возбуждение электронов в зоне проводимости, у фуллерена нет зоны проводимости, поэтому пик  $C_{1s}$  симметричен. Кроме того,  $\pi$ -спутник  $C_{60}$  состоит из нескольких пиков, отражающих сферическое квантование молекулы  $C_{60}$ , [24]. В образце исследованного порошка  $C_{60}$  четко выделены четыре пика  $\pi$ -спутника, которые смещены от основного пика на энергии  $\Delta E$ , равные 1,7; 3,8; 4,8 и 6,0 эВ. Интенсивность  $\pi$ -са-

теллита в ДУНТ выше, чем в  $C_{60}$ , отношение интенсивностей спутника к основному пику  $I_{\pi sat}/I_1$  в образцах УНТ1 и УНТ2 составило 0,18, в  $C_{60}$  – 0,08 (табл. 1).

Сравнительные характеристики спектров  $C_{1s}$ : ПШПВ, длина и высота хвоста, образцов ДУНТ и  $C_{60}$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров  $C_{1s}$  образцов ДУНТ и  $C_{60}$   
Table 1. Parameters of  $C_{1s}$  spectra of CNT and  $C_{60}$  samples

Образцы	Пик 1		Асимметрия		$\pi$ -спутник		Интенсивность пиков %	
	ПШПВ, эВ	Длина хвоста отн. ед	Высота хвоста отн. ед	Смещение от пика 1, $\Delta E \pm 0,2$ , эВ	$I_{\pi sat}/I_1, \pm 0,02$	2 286,4–286,9 эВ	3 287,5–288,5 эВ	
УНТ1	0,64–0,68	29–30	0,27–0,33	6,1	0,18	–	–	
УНТ2	0,55–0,62	29–30	0,27–0,33	6,1	0,18	2–5	2	
$C_{60}$	0,80–1,00	–	–	1,7; 3,8; 4,8; 6,0	0,08	–	–	

Параметры асимметрии: длину и высоту хвоста, определяли на образцах УНТ1, где связями с кислородом можно было пренебречь, т.к.  $X(O)/X(C)$  не превышает 0,01. Эти параметры остались неизменными для образцов УНТ2, отмечается лишь уменьшение ПШПВ основного пика 1, что может быть следствием удаления других форм углерода.

Энергия связи пика 1 для образцов нанотрубок составила 284,45 эВ, для образца  $C_{60}$  при съемке без нейтрализации заряда  $E_{св}$  на несколько сотен электрон-вольт выше. При использовании нейтрализатора наблюдали типичный эффект перекompенсации заряда,  $E_{св}$  смещалась в область пониженных энергий, 283–284 эВ. Основные отличия спектров  $C_{1s}$   $C_{60}$  от спектров  $C_{1s}$  ДУНТ – это отсутствие асимметрии и большее значение ПШПВ в  $C_{60}$ . Отсутствие химического сдвига существенно затрудняет разрешение двух аллотропных форм углерода в фотоэлектронных спектрах углерода.

#### Композиты

На рис. 2 спектры  $C_{1s}$  ДУНТ и композитов на их основе показаны в наложении.

Спектры  $C_{1s}$  УНТ2 и спектры, снятые в различных точках композита КМ2, (рис. 2а) заметно отличаются. В композите один из спектров (обозначен пунктирной линией) более широкий, другой спектр (обозначен штриховой линией) значительно искажен и содержит более одного пика.

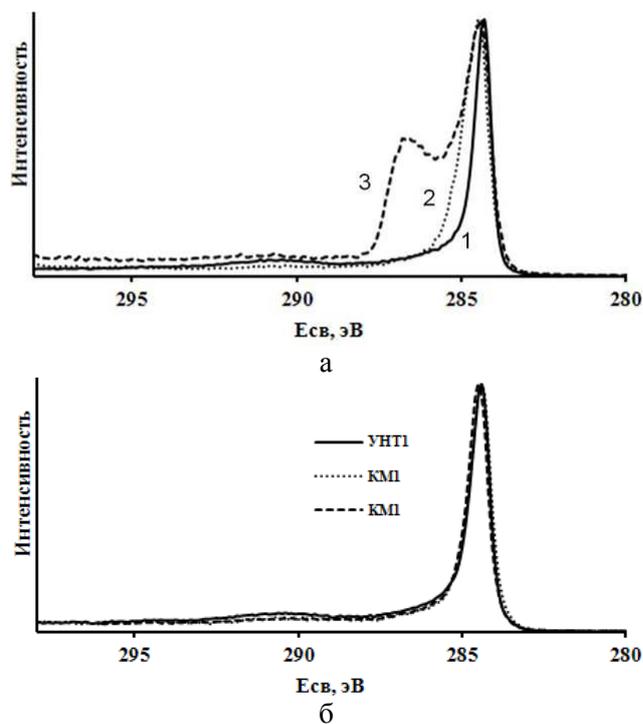


Рис. 2. Нормированные спектры  $C_{1s}$  образцов ДУНТ и композитов на их основе: а) 1 – спектр УНТ2, 2, 3 – спектры композита КМ2; б) спектр УНТ1 и два спектра КМ1

Fig. 2. Normalized  $C_{1s}$  spectra of CNT samples and composites based on CNT: а) 1 – spectrum CNT2, 2, 3 – spectra of composite KM2 б) spectrum of CNT1 and two spectra of KM1

Сравнение спектров  $C_{1s}$  нанотрубок УНТ1 и спектров, снятых в различных точках композита КМ1 (рис. 2б), показывает, что формы спектров подобны, отличие заключается в уменьшении доли  $\pi$ -спутника в общем спектре.

Аппроксимацию спектров композитов выполняли с учетом параметров спектров, определенных на образцах ДУНТ и  $C_{60}$  (рис. 3).

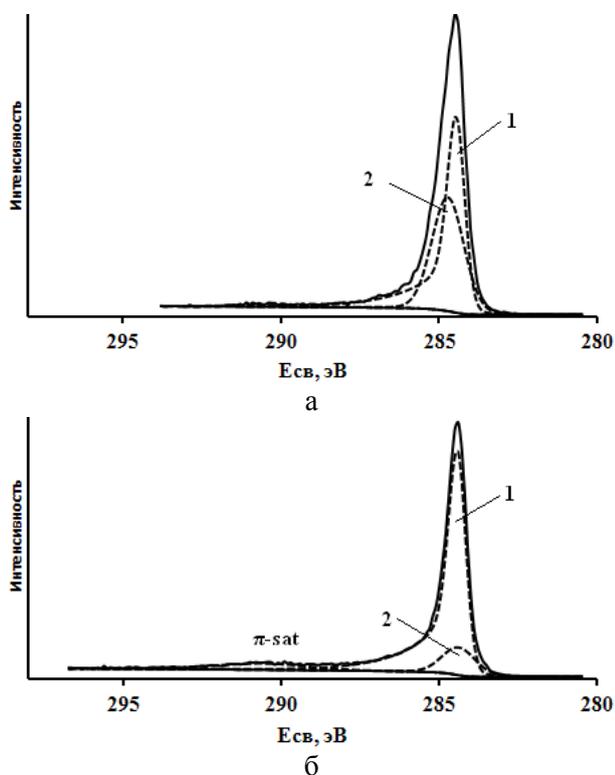


Рис. 3. Спектры  $C_{1s}$  образцов композитов: а) КМ2 и б) КМ1  
Fig. 3.  $C_{1s}$  spectra of composite samples: а) КМ2 and б) КМ1

Пик 1 – это асимметричный пик от ДУНТ, ПШПВ – менее 0,7 эВ. Дополнительные симметричные пики, обозначенные на рис. 3 цифрой 2, имеют ПШПВ более 1,0 эВ, обусловлены углеродом фуллера, т.к., концентрация кислорода слишком мала, чтобы можно было связать эти пики с функциональными группами. В образце КМ2 дополнительные пики смещены относительно пика 1 на величину  $\Delta E$ , которая составляла от 0,4 до 2,6 эВ, в образце КМ1 дополнительные пики совпадали по Есв с положением основного пика 1.

Результаты аппроксимации спектров  $C_{1s}$  всех исследованных образцов композитов приведены в табл. 2.

Положительное смещение дополнительных пиков в образце КМ2 по шкале энергий связи обусловлено эффектом дифференциальной зарядки, связанной с присутствием в композите компонент с различной электрической проводимостью: проводящих ДУНТ и диэлектрических  $C_{60}$ . Съёмку спектров композитов осуществляли без использования нейтрализатора, при этом стекание заряда

на фуллере происходит через электрический контакт с поверхностью проводящих ДУНТ. Если электрический контакт отсутствует, что реализуется или на отдельных кластерах, или на толстых слоях  $C_{60}$ , то эффект дифференциальной зарядки раздвигает пики ДУНТ и  $C_{60}$ . Интенсивности и количество дополнительных пиков различались в отдельных областях анализа образца, суммарная их интенсивность результатам анализа в пяти областях анализа менялась в широких пределах: от 25 до 70%. Отношение интенсивности  $\pi$ -сателлита к пику 1,  $I_{\pi sat}/I_1$ , значительно меньше, чем в ДУНТ – 0,08-0,11.

Таблица 2

Параметры спектров  $C_{1s}$  образцов композитов  
Table 2. Parameters of  $C_{1s}$  spectra of composite samples

Образец	Пик 1		$I_{\pi sat}/I_1$	Дополнительные пики	
	Есв, эВ	ПШПВ, эВ		Интенсивность, %	$\Delta E$ , эВ
КМ2	284,45	0,55–0,62	0,08–0,11	25–70	0,4–2,6
КМП2	284,45	0,55–0,65	0,05–0,10	25–35	$\pm 0,05$
КМ1	284,45	0,56–0,59	0,13–0,18	15–20	$\pm 0,05$
КМП1	284,45	0,60–0,70	0,13–0,18	24–38	$\pm 0,05$

В образце композита КМ1 дифференциальная зарядка не наблюдалась, отношение  $I_{\pi sat}/I_1$  почти равно значению в ДУНТ – 0,13-0,18.

Согласно работе [25] фуллерен может закрепляться на пучках ДУНТ в виде покрытия, а может образовывать и отдельные кластеры различных размеров, которые имеют малую контактную площадь с нанотрубками. Именно кластеры  $C_{60}$  могут вызывать дифференциальную зарядку при фотоэмиссии, что приводит к появлению смещенных дополнительных пиков. Это так называемая латеральная зарядка, [23]. Чем больше смещение  $\Delta E$  (табл. 2), тем меньше контактная площадь с ДУНТ. Из этого следует вывод, что в образце КМ1 достигнут более плотный контакт между  $C_{60}$  и ДУНТ.

В композитах КМП1 и КМП2 после облучения дифференциальная зарядка не наблюдалась. Этот результат можно объяснить, если предположить, что после облучения происходит полимеризация  $C_{60}$ , которая состоит в образовании химических связей между молекулами  $C_{60}$  и между  $C_{60}$  и

углеродными атомами нанотрубок. Электропроводность полимеризованного  $C_{60}$  увеличивается, эффект дифференциальной зарядки исчезает.

Сравнение параметров спектров  $C_{1s}$  образцов композитов КМ1 и КМ2, полученных из исходных и обработанных нанотрубок, соответственно, указывает на более высокое содержание  $C_{60}$  в композитах КМ2. Однако пространственное распределение  $C_{60}$  в данном композите неоднородное и имеет более изолированный характер, чем в случае КМ1.

Сравнительный анализ микрофотографий ПЭМ исходного образца ДУНТ (рис. 4) и образца с  $C_{60}$  до облучения (рис. 5а) показал, что поверхность нанотрубок покрыта рыхлым слоем фуллере-

ренов. При этом исследования показали, что молекулы  $C_{60}$  адсорбируются сначала на дефектной поверхности, а затем по всей поверхности и далее молекулы  $C_{60}$  присоединяются к ранее адсорбированным фуллеренам. На рисунке 6а виден контраст атомных плоскостей кристаллической решетки фуллерена (пересечения плоскостей  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  и  $\{220\}$ ), что подтверждается Фурье-образом (рис. 6б) данного изображения. После облучения зеленым лазером на поверхности образца нанотрубок с  $C_{60}$  (рис. 5б) появляется преимущественно сплошное плотноупакованное покрытие толщиной 2-3 нм, что может свидетельствовать о полимеризации кластеров фуллерена  $C_{60}$ .

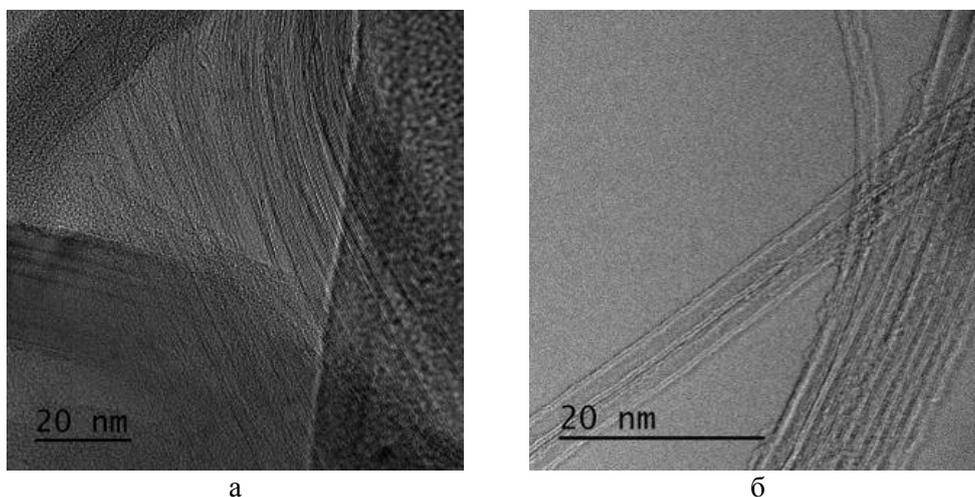


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ исходного образца ДУНТ: а – пучки и б – отдельные ДУНТ  
Fig. 4. TEM of sample of DWCNT: а – bunch and б – separate DWCNT

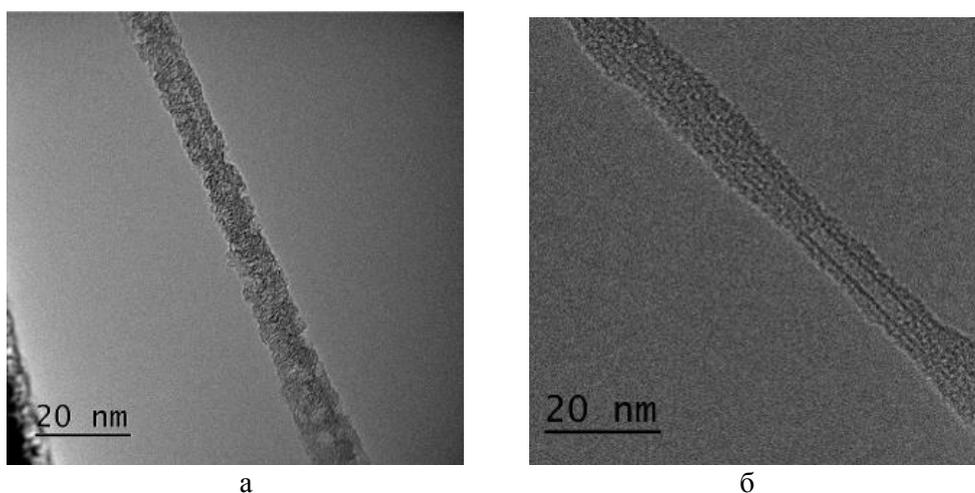


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ образца ДУНТ, покрытых оболочкой  $C_{60}$ : а – до облучения и б – после облучения  
Fig. 5. TEM of samples of DWCNT covered by shell of  $C_{60}$ : а – before irradiation and б – after irradiation

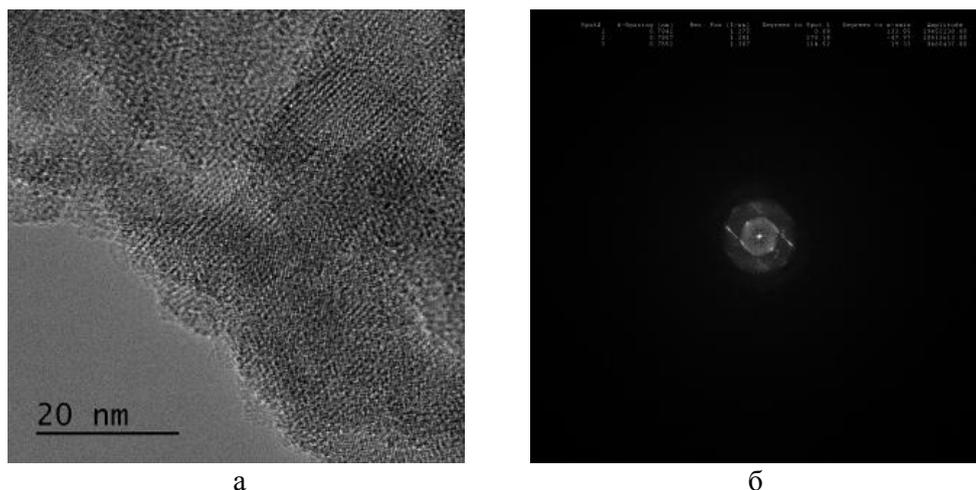


Рис. 6. Микрофотография ПЭМ образца ДУНТ, покрытых оболочкой фуллеренов: а) атомные плоскости кристаллической решетки фуллерена (пересечения плоскостей {111}, {200} и {220}) на поверхности ДУНТ, б) Фурье образ изображения  
 Fig. 6. TEM of samples of DWCNT covered by shell of fullerenes: a) atomic planes of crystal lattice of fullerene (crosses of planes of {111}, {200} and {220}) on DWCNT surface, б) Fourier transform of image

### ВЫВОДЫ

Исследования методом РФЭС позволили установить отличия между спектрами углерода C1s композита и спектрами C1s отдельных его компонент, заключающиеся в уширении спектров и появлении дополнительных пиков, связанных с эффектом дифференциальной зарядки. Установленные изменения интерпретированы с точки зрения наложения спектров C1s отдельных компонент в условиях различного электрического контакта между фуллеренами и нанотрубками. Лазерная обработка приводит к исчезновению дифференциальной зарядки, что можно объяснить фотополимеризацией кластеров фуллерена. С помощью ПЭМ исследований показано, что после облучения на поверхности образцов появляется пре-

имущественно сплошное плотноупакованное покрытие из кластеров C<sub>60</sub> толщиной 2-3 нм.

Таким образом, получены композиты на основе двустенных углеродных нанотрубок с равномерно распределенным плотным слоем сшитых кластеров фуллерена на поверхности нанотрубок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: грант № 14.577.21.0094 с уникальным идентификатором для прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094. Мы благодарим лабораторию электронной микроскопии за оказание помощи при исследовании образцов: Б.А. Кульницкого, Л.А. Иванова и И.А. Пережогина.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Desselhaus M.S., Desselhaus G., Eklund P.S. Science of fullerenes and nanotubes. London: Academic Press. 1996. 965 p.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университ. книга. Логос. 2006. 376 с.
3. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 13. P. 1553–1555. DOI: 10.1063/1.106280.
4. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Nature. 1991. V. 350. N 6320. P. 663–664. DOI: 10.1038/350653a0.
5. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Адеф-Украина. 2001. 148 с.
6. Popov V.N. Mater. Sci. Engin. R. 2004. V. 43. N 2. P. 61–102. DOI: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
7. Ruffi-Tabar H. Phys. Rep. 2004. V. 390. N 4–5. P. 235–452. DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.012.

### REFERENCES

1. Desselhaus M.S., Desselhaus G., Eklund P.S. Science of fullerenes and nanotubes. London: Academic Press. 1996. 965 p.
2. Rakov E.G. Nanotubes and fullerenes. M.: University book. Logos. 2006. 376 p. (in Russian)
3. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 13. P. 1553–1555. DOI: 10.1063/1.106280.
4. Ruoff R.S., Ruoff A.L. Nature. 1991. V. 350. N 6320. P. 663–664. DOI: 10.1038/350653a0.
5. Trefilov V.I., Shchur D.V., Tarasov B.P., Shulga Yu. M., Chernogorenko A.V., Pishchuk V.K., Zaginaiychenko S.Yu. Fullerenes are a basis of future materials. Kiev: ADEF-Ukraine. 2001. 148 p. (in Russian).
6. Popov V.N. Mater. Sci. Engin. R. 2004. V. 43. N 2. P. 61–102. DOI: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
7. Ruffi-Tabar H. Phys. Rep. 2004. V. 390. N 4–5. P. 235–452. DOI: 10.1016/j.physrep.2003.10.012.

8. **Sheka E.** Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press. 1 edition. 2011. 328 p.
9. **Manna A.K., Pati S.K.** *Chem.Phys.Chem.* 2013. V. 14. N 9. P. 1844–1852. DOI: 10.1002/cphc.201300155.
10. **Yu D., Park K., Durstock M., Dai L.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. N 10. P. 1113–1118. DOI: 10.1021/jz200428y.
11. **Guerin H.** *J. Chim. Phys.* 1998. V. 95. N 3. P. 561–573. DOI: 10.1051/jcp:1998168
12. **Smith R., Webb R.P.** *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences.* 1993. V. 441. N 1913. P. 495–499. DOI: 10.1098/rspa.1993.0075.
13. **Shen C., Brozena A. H., Wang Y.H.** *Nanoscale.* 2011. V. 3. N 2. P. 503–518. DOI: 10.1039/c0nr00620c.
14. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2012. V. 20. N 4–7. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
15. **Иванов А.Л., Маврин Б.Н., Матвеев Ю.А., Степанов А.Г., Чекалин С.В.** *Квантовая электроника.* 1998. Т. 25. № 8. С. 709–711.
16. **Мастеров В.Ф.** *Сорос. образоват. журн.* 1997. № 1. С. 92–99.
17. **Werner H., Wohlers M., Herein D., Bublak D., Blöcker J., Schlögl R., Reller A.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 1993. V. 1. N 2. P. 199 – 219. DOI: 10.1080/10641229308018363H.
18. **Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A., Poartman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A.** *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 1. P. 13–36. DOI: 10.1021/jc900296s.
19. **Zschoerper N.P., Katzenmaier V., Vohrer U., Haupt M., Oehr C., Hirth T.** *Carbon.* 2009. V. 47. N 9. P. 2174 – 2185. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.059.
20. **Kundu Sh., Wang Y., Xia W., Muhler M.** *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 43. P. 16869–16878. DOI: 10.1021/jp804413a
21. **Li L., Yao X., Li H., Liu Zh., Ma W., Liang X.** *J. Chem. Eng. Japan.* 2014. V. 47. N 1. P. 21–27. DOI: 10.1252/jcej.13we193.
22. **Ivanova T.M., Maslakov K.I., Savilov S.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Linko R.V., Lunin V.V.** *Rus. Chem. Bull. Inter. Edit.* 2013. V. 62. N 3. P. 640–645. DOI: 10.1007/s11172-013-0086-1.
23. **Yu X., Hantsche H.** *Fresenius J Anal Chem.* 1993. V. 346. N 1. P. 233–236. DOI: 10.1007/BF00321421.
24. **Weaver J.H., Martins J.L., Komeda T., Chen Y., Ohno T.R., Kroll G.H., Troullier N.** *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. N 13. P. 1741–1744. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.1741.
25. **Umeyama T., Tezuka N., Fujita M., Hayashi S., Kadota N., Matano Y., Imahori H.** *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. N 16. P. 4875–4885. DOI: 10.1002/chem.200702053.
8. **Sheka E.** Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press. 1 edition. 2011. 328 p.
9. **Manna A.K., Pati S.K.** *Chem.Phys.Chem.* 2013. V. 14. N 9. P. 1844–1852. DOI: 10.1002/cphc.201300155.
10. **Yu D., Park K., Durstock M., Dai L.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. N 10. P.1113–1118. DOI: 10.1021/jz200428y.
11. **Guerin H.** *J. Chim. Phys.* 1998. V. 95. N 3. P. 561–573. DOI: 10.1051/jcp:1998168
12. **Smith R., Webb R.P.** *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences.* 1993. V. 441. N 1913. P. 495–499. DOI: 10.1098/rspa.1993.0075.
13. **Shen C., Brozena A. H., Wang Y.H.** *Nanoscale.* 2011. V. 3. N 2. P. 503–518. DOI: 10.1039/c0nr00620c.
14. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2012. V. 20. N 4–7. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
15. **Ivanov A.L., Mavrin B.N., Matveets Yu.A., Stepanov A.G., Chekalin S.V.** *Quantum Electronics.* 1998. V. 28. N 8. P. 689–691. DOI: 10.1070/QE1998v028n08ABEH001295.
16. **Masterov V.F.** *Sorosov Educ. J.* 1997. N 1. P. 92–99.
17. **Werner H., Wohlers M., Herein D., Bublak D., Blöcker J., Schlögl R., Reller A.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 1993. V. 1. N 2. P. 199 – 219. DOI: 10.1080/10641229308018363H.
18. **Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A., Poartman A.K., Blokhin A.A., Kopyrin A.A.** *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. N 1. P. 13–36. DOI: 10.1021/jc900296s.
19. **Zschoerper N.P., Katzenmaier V., Vohrer U., Haupt M., Oehr C., Hirth T.** *Carbon.* 2009. V. 47. N 9. P. 2174 – 2185. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.059.
20. **Kundu Sh., Wang Y., Xia W., Muhler M.** *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 43. P. 16869–16878. DOI: 10.1021/jp804413a.
21. **Li L., Yao X., Li H., Liu Zh., Ma W., Liang X.** *J. Chem. Eng. Japan.* 2014. V. 47. N 1. P. 21–27. DOI: 10.1252/jcej.13we193.
22. **Ivanova T.M., Maslakov K.I., Savilov S.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Linko R.V., Lunin V.V.** *Rus. Chem. Bull. Inter. Edit.* 2013. V. 62. N 3. P. 640–645. DOI: 10.1007/s11172-013-0086-1.
23. **Yu X., Hantsche H.** *Fresenius J Anal Chem.* 1993. V. 346. N 1. P. 233–236. DOI: 10.1007/BF00321421.
24. **Weaver J.H., Martins J.L., Komeda T., Chen Y., Ohno T.R., Kroll G.H., Troullier N.** *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. N 13. P. 1741–1744. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.1741.
25. **Umeyama T., Tezuka N., Fujita M., Hayashi S., Kadota N., Matano Y., Imahori H.** *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. N 16. P. 4875–4885. DOI: 10.1002/chem.200702053.

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 18.07.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 18.07.2016

**Для цитирования:**

Садовой В.Ю., Бланк В.Д., Терентьев С.А., Тетерук Д.В., Трошчиев С.Ю. Исследование влияния кристаллографического направления синтетического монокристалла алмаза на коэффициент вторичной электронной эмиссии. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 21–26.

**For citation:**

Sadovoy V. Yu., Blank V. D., Terentiev S. A., Teteruk D. V., Troshchiev S. Yu. Crystallographic orientation influence on secondary electron emission coefficient of a single crystal of synthetic diamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 21–26.

УДК 538.971

**В.Ю. Садовой, В.Д. Бланк, С.А. Терентьев, Д.В. Тетерук, С.Ю. Трошчиев**

Владимир Юрьевич Садовой (✉), Владимир Давыдович Бланк, Сергей Александрович Терентьев, Дмитрий Владимирович Тетерук, Сергей Юрьевич Трошчиев

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com (✉), vblank@tisnum.ru, s.ter@bk.ru, teterukd@gmail.com, sergey.troschiev@gmail.com

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ  
СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА НА КОЭФФИЦИЕНТ ВТОРИЧНОЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ**

*В данной работе исследовалась зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от выбранного кристаллографического направления для синтетического монокристалла алмаза IIb типа, выращенного методом температурного градиента. Данный тип алмаза был выбран из-за широкого применения в алмазной микроэлектронике и полупроводниковых свойств. Проведены количественные измерения коэффициентов вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) при энергиях первичного пучка 7 кэВ и выше для различных кристаллографических направлений: самые высокие показатели коэффициента вторичной электронной эмиссии зафиксированы для направления (100), а также в межростовой области, что подтверждается картиной распределения интенсивности свечения различных секторов кристалла, полученной с помощью детектора истинно-вторичных электронов растрового электронного микроскопа. Кристаллографические направления (111) показали коэффициент вторичной электронной эмиссии в 4–5 раз ниже по сравнению с (100) и межростовой областью. Коэффициент ВЭЭ для (100): 8,18 при энергии первичного пучка 7 кэВ, 10,13 на 10 кэВ, 49,78 на 30 кэВ. Для межростовой области коэффициент ВЭЭ составляет 10,1 при энергии первичного пучка 7 кэВ, 13,56 при энергии 10 кэВ, 64,41 при 30 кэВ. Кристаллографическое направление (111) показывало коэффициент ВЭЭ в 4–6 раз меньший по сравнению с (100) и межростовой областью: 2,54 при энергии первичного пучка 7 кэВ, 2,75 при энергии 10 кэВ, 10,03 при 30 кэВ. Обнаружено нестандартное поведение коэффициента вторичной электронной эмиссии в области высоких энергий первичного пучка. На данный момент точного объяснения наблюдаемого явления не предложено, необходимо дальнейшее исследование, но уже полученные результаты открывают возможность развития новых типов устройств и детекторов посредством замены функционального элемента на алмазный, а также делает возможным развитие нового направления в микроэлектронике. Указанные результаты требуют дальнейшего исследования наблюдаемых явлений различными методами структурного и поверхностного анализов.*

**Ключевые слова:** вторичная эмиссия, электронное средство, поверхностные состояния, алмаз

V.Yu. Sadovoy, V.D. Blank, S.A. Terentiev, D.V. Teteruk, S.Yu. Troshchiev

Vladimir Yu. Sadovoy (✉), Vladimir D. Blank, Sergey A. Terentiev, Dmitriy V. Teteruk, Sergey Yu. Troshchiev

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

E-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com (✉), vblank@tisnum.ru, s.ter@bk.ru, teterukd@gmail.com, sergey.troshchiev@gmail.com

## CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION INFLUENCE ON SECONDARY ELECTRON EMISSION COEFFICIENT OF A SINGLE CRYSTAL OF SYNTHETIC DIAMOND

*Dependence of secondary electron emission coefficient on the chosen crystallographic orientation for a synthetic single crystal diamond of type IIb, grown up by method of a temperature gradient, was investigated. The type IIb of single crystal diamond was chosen because of wide applicability in different areas of microelectronics and the semiconductor properties. Quantitative measurements of secondary electron emission coefficients with energy of primary beam about 7 keV and above for various crystallographic orientations was carried out: the highest coefficient of secondary electronic emission are recorded for the direction (100), cubic sector, and also in intergrowth area that is confirmed by a picture of distribution of the luminescence intensity for various sectors of a single crystal received by means of true secondary electrons detector of scanning electron microscope. The results for (100) area are outstanding: 8.18 at primary beam energy of 7 keV, 10.13 at 10 keV, 49.78 at 30 keV. The results for intergrowth area are similar: 10.10 at primary beam energy of 7 keV, 13.56 at 10 keV, 64.41 at 30 keV. The crystallographic directions (111) have shown secondary electron emission coefficient 4-6 times lower in comparison with (100) and intergrowth area: 2.54 on the average at primary beam energy of 7 keV, 2.75 at 10 keV, 10.03 at 30 keV. The non-standard behavior of secondary electron emission coefficient at the high energy primary beam for all orientations of single crystal diamond is shown: increase in secondary electron emission coefficient with increase in energy of primary beam. At the moment the reason of such behavior is not clear up to the end and since this fact causes a great interest of researchers, considerably expands applicability of the existing devices and detectors due to replacement of a functional element on diamond one, and also opens big opportunities for formation of new field of microelectronics, this facts demand further in-depth study by means of various methods of the structural and surface analysis.*

**Key words:** secondary electron emission, electronic affinity, surface states, diamond

### ВВЕДЕНИЕ

Монокристалл алмаза обладает широкой запрещенной зоной, и в отсутствие примесей является диэлектриком. Однако, осаждение водорода на свободные поверхностные связи алмаза и образование связи С-Н создает дипольный момент, который в свою очередь ведет к появлению отрицательного электронного сродства (ОЭС), когда дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума [1]. Благодаря данному эффекту, низкоэнергетические электроны могут быть эмитированы в

вакуум без потерь энергии. Электронное сродство алмазной поверхности было измерено и указано в некоторых статьях, к примеру, в [1, 2] указывается значение приблизительно -1,3 эВ.

Как известно, металлы и полупроводники являются относительно плохими вторичными эмиттерами из-за невысокого коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭ), но широкозонные полупроводники (диэлектрики), напротив, показывают выдающиеся результаты в данной области. К примеру, углерод в форме графита

обладает КВЭ равным 1,0, а в виде сажи 0,45 [4]. Но алмаз, широкозонный полупроводник, обладает необычайно высоким КВЭ: в некоторых статьях указываются значения КВЭ около 20 на ускоряющем напряжении первичного пучка около 1 кВ [3-6].

Долгое время в технике использовались только механические свойства алмаза для различных технических применений. При этом следует указать, что природные кристаллы, как правило, не могут быть использованы в наукоёмких отраслях, таких, как микроэлектроника, так как имеют высокую стоимость и дефектную структуру. В последнее время с развитием технологий роста высококачественных монокристаллов алмаза в лабораторных условиях, данный материал начинает рассматриваться исследователями как перспективный для развития элементов электроники с выдающимися характеристиками. Так, кристаллы типа Па были использованы в качестве элементов рентгеновской оптики при создании лазеров на свободных электронах и показали коэффициент отражения  $k \cong 99,2 \pm 0,2\%$  для жесткого рентгеновского излучения [7]. Одновременно с развитием технологий синтеза монокристаллов алмаза, их стоимость будет неуклонно снижаться, что позволяет надеяться на их широкое применение в электронике и других наукоёмких областях.

Эффект вторичной электронной эмиссии, исследованный в настоящей работе для монокристалла алмаза типа Пв, а также дальнейшие исследования возможности создания технологии промышленного формирования микроканалов в пластине алмаза создают предпосылки развития высокоэффективных микроканальных пластин (МКП).

#### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В данной работе был использован растровый электронный микроскоп (РЭМ) Tescan Vega 3 SBH. Его выбор был обусловлен возможностью варьирования энергий первичного пучка в диапазоне от 200 эВ до 30 кэВ. Кроме того, микроскоп обладает техническими возможностями для измерений токов и приложения необходимого напряжения к исследуемому образцу, системой позиционирования столика по трем независимым осям, вращением и поворотом. Детектор истинно-вторичных электронов позволяет проводить визуализацию распределения КВЭ по интенсивности свечения исследуемых образцов.

Для достижения оптимальных возможностей измерений и сравнения КВЭ монокристалла алмаза были предложены различные схемы со-

единений образцов, столика РЭМ и измерительного оборудования. Нами был выбран лучший вариант с экранизацией образцов и измерительной схемы от нежелательных электромагнитных волн и подводом напряжения смещения на столик РЭМ, для исключения влияния факта зарядки образца с КВЭ свыше 1, так как при больших зарядках поверхности поле образца способно блокировать вылет и сбор истинно вторичных электронов, которые, как известно, обладают низкими энергиями порядка нескольких эВ. Данная схема измерений показана на рис. 1.

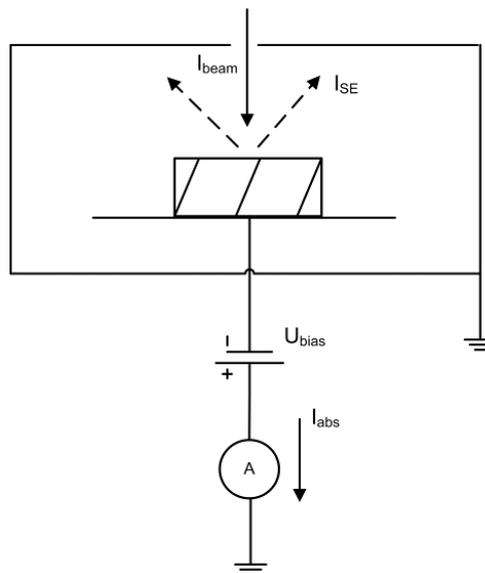


Рис. 1. Схема измерения КВЭ монокристалла алмаза. На этом рисунке  $I_{beam}$  - полный ток электронной пушки,  $I_{se}$  - ток вторичной электронной эмиссии,  $U_{bias}$  - напряжение смещения,  $I_{abs}$  - ток, измеренный мультиметром Keithley 2612 В Fig. 1. Scheme of secondary electron emission (SEE) coefficient measurement of a single crystal diamond. In this figure  $I_{beam}$  - a total current of an electronic gun,  $I_{se}$  - current of secondary electron emission,  $U_{bias}$  - voltage shift,  $I_{abs}$  - the current measured by Keithley 2612 В multimeter

С использованием схемы измерений был проведен расчет КВЭ посредством измерения токов  $I_{beam}$  и  $I_{abs}$ . Далее КВЭ ( $K_{se}$ ) был рассчитан с использованием следующих формул:

$$I_{beam} = I_{abs} + I_{se} \quad (1)$$

$$I_{se} = I_{beam} - I_{abs} \quad (2)$$

$$K_{se} = I_{se}/I_{beam} = (I_{beam} - I_{abs})/I_{beam} = 1 - I_{abs}/I_{beam} \quad (3)$$

Качественное сопоставление КВЭ монокристалла алмаза типа Пв производилось с использованием следующего оборудования: DiamondView, с помощью которого было получено изображение алмазной пластины в ультрафиолетовых лучах (УФ-лучи), и встроенного в РЭМ Tescan Vega 3 SBH детектора истинно-вторичных

электронов, с помощью которого было получено изображение распределения интенсивности эмиссии вторичных электронов.

#### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ПОДГОТОВКИ

Исследование проводилось на монокристалле алмаза типа IIb с низкой концентрацией примеси бора около  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, толщиной не менее 200 мкм, что превосходит глубину взаимодействия образца с пучком. Монокристалл был выращен методом температурного градиента в отделе роста монокристаллов ФГБНУ ТИСНУМ. Исследуемая поверхность была отполирована, тщательно отмыта в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны, затем и в изопропиловом спирте.

Известно, что состояние поверхности монокристалла алмаза существенным образом зависит от последовательности и методов ее подготовки. Отжиг в атмосфере водорода меняет физические и химические свойства поверхности алмаза. Данный процесс получил название Н-терминирования и характеризуется появлением ОЭС, при котором дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума, и электроны могут покидать материал без потерь полной энергии. Было показано, что такая подготовка поверхности существенным образом улучшает вторичную электронную эмиссию образцов монокристалла алмаза [3].

Для достижения максимального КВЭ исследуемый образец монокристалла алмаза типа IIb был помещен в камеру для газофазного осаждения – камеру CVD установки. Был выбран следующий режим водородного терминирования: медленный нагрев образцов до температуры 1200 °С, выдержка всех образцов при указанной температуре и мощности 3,25 кВт в водородной плазме в течение 30 мин с последующим медленным охлаждением для исключения образования трещин в пластинах монокристалла алмаза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предыдущие исследования показали значительное превосходство использования монокристалла алмаза в качестве перспективного материала для создания элементов усилителей потока частиц, их визуализации и детектирования [3]. Впоследствии был поставлен вопрос о выборе подходящего сектора на пластине монокристалла, так как алмаз, выращенный методом температурного градиента, обладает различными концентрациями примесей бора и азота в различных секторах роста. Процентная доля примесей и количество дефектов различно при переходе от одного

сектора роста к другому. Соответственно, свойства поверхностного слоя алмаза, в котором происходит взаимодействие с первичным пучком, меняются от одной области к другой и значительно влияют на КВЭ. Изображения в УФ-лучах, а также изображение пластины монокристалла, полученное с помощью встроенного в РЭМ детектора истинно-вторичных электронов алмаза представлены на рис. 2а и 2б, соответственно.

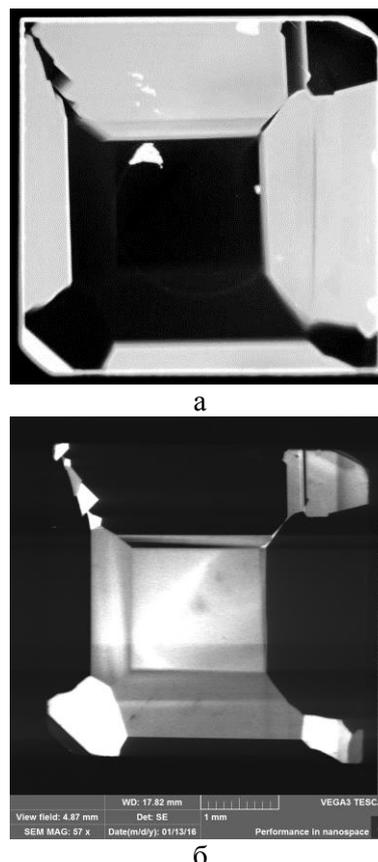


Рис. 2. а – Изображение монокристалла алмаза типа IIb с низкой концентрацией бора в УФ-лучах, б – изображение монокристалла алмаза типа IIb, полученное с помощью детектора истинно-вторичных электронов РЭМ под воздействием первичного пучка электронов

Fig. 2. а – The image of a single crystal of diamond I of type IIb with low boron concentration in UV, б – the image of a single crystal of diamond of type IIb received by means of the detector of true secondary electrons in scanning electron microscope

Изображение флуоресценции указывает на наличие центров N3 типа в голубой области и отсутствие примесей в темной области. На РЭМ изображении можно видеть светлые области, наиболее подходящие для усиления сигналов и их детектирования благодаря высокому КВЭ по сравнению с темными областями. Таким образом, можно сделать вывод о непосредственной связи КВЭ монокристалла алмаза с количеством дефек-

тов и примесей, содержащихся в определенном секторе роста. Кроме того, наиболее выгодным с точки зрения усиления сигналов является выбор кубического сектора (100) и межростовых областей, на что указывает контраст изображения, полученного в РЭМ.

Далее были проведены эксперименты по определению КВЭ монокристалла алмаза типа IIb в области энергий первичного пучка электронов от 7 до 30 кэВ. Измерения КВЭ проводилось, как на кубическом секторе (100), так и на октаэдрическом (111), а также в межростовых областях. Таким образом, были охвачены все кристаллографические секторы данного типа кристалла. Результаты измерений КВЭ представлены в таблице и на рис. 3.

Таблица

**КВЭ кристалла алмаза типа IIb**  
**Table. Secondary electron emission coefficient of diamond of type IIb**

Область	1 (100)	2 (111)	3 (100)	4 (111)	5 (100)	6 межростовая область
Ускоряющее напряжение, кэВ						
7	8,18	2,79	8,56	2,28	8,05	10,10
10	10,13	3,00	11,06	2,50	10,38	13,56
30	49,78	9,29	49,78	10,76	47,34	64,41

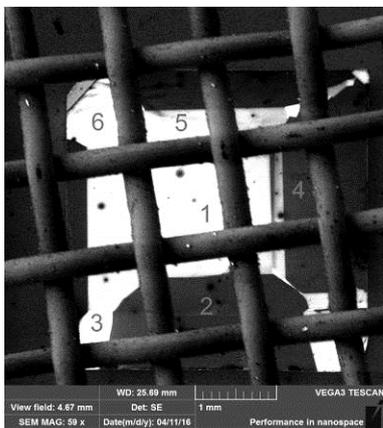


Рис. 3. Указание областей измерений КВЭ монокристалла алмаза типа IIb (отмечены цифрами от 1 до 6)

Fig. 3. The indication of areas of secondary electron emission coefficient measurements of a single crystal of diamond of type IIb (are noted by numbers from 1 to 6)

Как видно из данной таблицы, КВЭ для кубического сектора (100) практически одинаков в пределах ошибки измерений для всех величин ускоряющего напряжения и в секторе (100) в 3-5

раз выше, чем для октаэдрического (111) сектора. При этом следует отметить, что и для межростовой области КВЭ также в 4-6 раз выше КВЭ сектора (111) и имеет самые высокие значения по сравнению с другими областями пластины.

В эксперименте был обнаружен рост КВЭ с увеличением ускоряющего напряжения от 7 до 30 кэВ для всех областей исследованной пластины. Ранее подобное поведение наблюдалось в области напряжений и менее 7 кэВ [3], что указывает на необходимость дальнейших исследований, так как достигнута максимальная величина КВЭ, что существенно выше известных литературных данных с КВЭ 30-50 [3].

Подобное поведение КВЭ представляется весьма интересным, так как оно не коррелирует с концентрацией бора в секторах. Известно, что наибольшая концентрация бора наблюдается в (111) секторе, в 8-10 раз больше, чем для (100) сектора [8].

Наиболее полезное свойство вторичной эмиссии – увеличение числа электронов в пучке. Достигнутая величина КВЭ на порядок больше, чем для всех известных материалов. Это позволяет надеяться на создание микроканальных пластин (МКП) на основе алмазных пластин типа IIb. Данные пластины могут быть использованы, как в рентгеновской оптике, так и в микроэлектронике.

#### ВЫВОДЫ

Показана зависимость КВЭ монокристалла алмаза типа IIb от сектора роста. Исследования показывают, что кубический сектор (100) и межростовые области оказываются наиболее подходящими для данного применения – усиления слабых сигналов, как сектор с наименьшим количеством примесей, дефектов, соответственно, с наилучшей кристаллической структурой и наибольшим КВЭ, превосходящем сектора (111) в 3-5 раз в области энергий 7 кэВ и выше. Кроме того, сектор (100) характеризуется наибольшей эффективной площадью, что положительным образом скажется на технологическом удобстве процесса формирования микроэлектронных элементов, к примеру, микроканальных пластин.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, № Госрегистрации 114112770057, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0118 (Соглашение № 14.577.21.0118).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nemanich R.J., Batman B.K., van der Weider J.** Diamond negative electron affinity surfaces, structures and devices. Applications of diamond films and related materials: Third international conference. Gaithersburg, Maryland. 1995. P. 17-24.
2. **Cui J.B., Ristein J., Ley L.** Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface. *Physical Review Letters*. 1998. V. 81. N 2. P. 429 - 432. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.429.
3. **Mearini G.T., Krainisky I.L., Dayton J.A., Wang Y., Zorman C.A., Angus J.C., Hoffman R.W., Anderson D.F.** Stable secondary electron emission from chemical vapor deposited diamond films coated with alkali-halides. *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. N 2. P. 242-244. DOI: 10.1063/1.113559.
4. **Sadovoy V., Bormashov V., Terentiev S.** Research of Influence of Different Preparation Parameters on Secondary Electron Emission of a Single Crystal Diamond with the Purpose of Microchannel Devices Development with High Quantum Efficiency. *Sensors and Transducers*. 2014. V. 183. N 12. P. 110-115. [http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P\\_2550.htm](http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2550.htm).
5. **Shih A., Yater J., Pehrsson P., Butler J., Hor C., Abrams R.** Secondary electron emission from diamond surfaces. *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1860 - 1867. DOI: 10.1063/1.365990.
6. **Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V., Poltoratsky E.A., Rychkov G.S., Il'ichev E.A., Gavrilov S.A.** Secondary electron emission from CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*. 2003. V. 12. P. 2208 - 2218. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00320-0.
7. **Shvid'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.** Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539 - 542. DOI: 10.1038/nphoton.2011.197.
8. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N.** The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond. *Diamond and Related Materials*. 2007. V. 16. P. 800 - 804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.

## REFERENCES

1. **Nemanich R.J., Batman B.K., van der Weider J.** Diamond negative electron affinity surfaces, structures and devices. Applications of diamond films and related materials. Third international conference. Gaithersburg, Maryland. 1995. P. 17-24.
2. **Cui J. B., Ristein J., Ley L.** Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface. *Physical Review Letters*. 1998. V. 81. N 2. P. 429 - 432. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.429.
3. **Mearini G.T., Krainisky I.L., Dayton J.A., Wang Y., Zorman C.A., Angus J.C., Hoffman R.W., Anderson D.F.** Stable secondary electron emission from chemical vapor deposited diamond films coated with alkali-halides. *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. N 2. P. 242-244. DOI: 10.1063/1.113559.
4. **Sadovoy V., Bormashov V., Terentiev S.** Research of Influence of Different Preparation Parameters on Secondary Electron Emission of a Single Crystal Diamond with the Purpose of Microchannel Devices Development with High Quantum Efficiency. *Sensors and Transducers*. 2014. V. 183. N 12. P. 110-115. [http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P\\_2550.htm](http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2550.htm).
5. **Shih A., Yater J., Pehrsson P., Butler J., Hor C., Abrams R.** Secondary electron emission from diamond surfaces. *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1860 - 1867. DOI: 10.1063/1.365990.
6. **Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V., Poltoratsky E.A., Rychkov G.S., Il'ichev E.A., Gavrilov S.A.** Secondary electron emission from CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*. 2003. V. 12. P. 2208 - 2218. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00320-0.
7. **Shvid'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.** Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539 - 542. DOI: 10.1038/nphoton.2011.197.
8. **Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N.** The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond. *Diamond and Related Materials*. 2007. V. 16. P. 800 - 804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 28.07.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 28.07.2016

**Для цитирования:**

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородин Т.И., Киселев В.И., Шаталова Т.Б., Рабаданов К.Ш. Образование наноструктур в результате гомогенной нуклеации углерода, получаемого в термической плазме при атмосферном давлении. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 27–33.

**For citation:**

Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Borodina T.I., Kiselev V.I., Shatalova T.B., Rabadanov K.S. Formation of nano structures in result of homogenous nucleation of carbon obtained in thermal plasma under atmospheric pressure. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 27–33.

УДК: 54.057

**М.Б. Шавелкина, Р.Х. Амиров, Т.И. Бородин, В.И. Киселев, Т.Б. Шаталова, К.Ш. Рабаданов**

Марина Борисовна Шавелкина (✉)

Отдел плазменных процессов, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, строение 2, Москва, Российская Федерация 125412

E-mail: mshavelkina@gmail.com (✉)

Равиль Хабибулович Амиров, Виктор Иванович Киселев

Лаборатория плазмы, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, строение 2, Москва, Российская Федерация 125412

E-mail: amirovravil@yandex.ru, kiselevv@mail.ru

Татьяна Ивановна Бородин

Лаборатория ударных волн в конденсированных средах, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, строение 2, Москва, Российская Федерация 125412

E-mail: borodina@ihed.ras.ru

Татьяна Борисовна Шаталова

Кафедра неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва ГСП-1, Российская Федерация, 119991

E-mail: shatalovatb@gmail.com

Камиль Шахриевич Рабаданов

Аналитический центр коллективного пользования, Дагестанский научный центр РАН, ул. М. Гаджиева, 45, г. Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367025

E-mail: rksh83@mail.ru

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В РЕЗУЛЬТАТЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ  
УГЛЕРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ  
ДАВЛЕНИИ**

*С помощью электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, ИК-спектрометрии и термобариметрии исследованы закономерности формирования углеродных нитевидных наноструктур и графенов при пиролизе углеводородов в термической плазме без участия каталитических частиц. В зависимости от параметров пиролитического синтеза в продуктах может быть получено различное соотношение кристаллического углерода и сажи. Показано, что фазовый состав варьируется скоростью расхода углеводородов, давлением плазмообразующего газа и мощностью плазмотрона. По результатам экспериментов установлено, что нуклеация углерода является объемной и происходит по модели взрывного сажеобразования.*

**Ключевые слова:** углеводороды, пиролиз, плазмотрон, термическая плазма, плазмоструйный синтез, сажа, углеродные нанотрубки, нановолокна, графены

**M.B. Shavelkina, R.Kh. Amirov, T.I. Borodina, V.I. Kiselev, T.B. Shatalova, K.S. Rabadanov**

Marina B. Shavelkina (✉)

Department for Plasma Processes, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya str., 13, Bd.2, Moscow, 125412, Russia

E-mail: mshavelkina@gmail.com (✉)

Ravil Kh. Amirov, Viktor I. Kiselev

Laboratory of Plasma, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya str. 13, Bd.2, 125412, Moscow, Russia

E-mail: amirovravil@yandex.ru, kiselevv@mail.ru

Tatyana I. Borodina

Division of Thermophysics of Intense Effects, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaya str. 13, Bd.2, Moscow, 125412, Russia

E-mail: borodina@ihed.ras.ru

Tatiana B. Shatalova

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow GSP-1, 119991, Russia

E-mail: shatalovtb@gmail.com

Kamille S. Rabadanov

Analytical Center of Collective Use, Dagestan Scientific Center of RAS, M. Gadzhiev str., 45, Makhachkala, Republic of Dagestan, 365025, Russia

E-mail: rksh83@mail.ru

## **FORMATION OF NANO STRUCTURES IN RESULT OF HOMOGENOUS NUCLEATION OF CARBON OBTAINED IN THERMAL PLASMA UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE**

*Thermal plasma processing of carbon sources using a plasma jet with high heat capacity is one of the most promising methods for the synthesis of new materials. This paper describes the low-temperature deposition of carbon nanomaterials by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in the absence of catalysts. The remote PECVD process differs from conventional and direct PECVD process in two ways: (a) only a subset of the process reactants and/or diluents are directly plasma excited; and (b) thin film deposition takes place on a substrate that is outside of the plasma glow region. In conventional CVD methods, carbon is produced from the decomposition of carbon sources such as hydrocarbons, carbon monoxide, alcohols, and so on, over a metal catalyst. The unavoidable metal species remaining in carbon nanomaterials would lead to obvious disadvantages for property characterization and application exploration. Despite sustained efforts, it is still an intractable problem to remove metal catalysts completely from carbon nanomaterials samples without introducing defects and contaminations. Good reactor design allowed to overcome problems of chemical and structural purity, and poor process robustness in terms of phase composition of product from run to run. For the synthesis of graphene materials, carbon black, carbon nanotubes, nanowires we used the thermal plasma generator which is a high current divergent anode-channel DC plasma torch. The experiment involved a simultaneous input of hydrocarbons (methane, propane, butane, acetylene) with the plasma forming gas (helium, argon, nitrogen) into the plasma torch, wherein heating and decompositions occurred in the plasma jet and in the region of the arc discharge, followed by condensation of the synthesis product on metallic surfaces. The deposition rate was varied with distance from the plasma. Consumption of carbon source, plasma forming gas and plasma torch power were changed independently*

*from each other. For the experimental conditions the electric power of plasma torch was set up to 40 kW. Regularities of formation of carbon thread-like nanostructures and graphene in the course of hydrocarbons pyrolysis in thermal plasma without participation of catalytic particles were studied by means of electron microscopy, X-ray diffraction, IR-spectrometry and thermogravimetry. Depending on the pyrolytic synthesis parameters, different proportions of crystal carbon and soot may be obtained. It has been demonstrated that the phase composition is varied by hydrocarbons flow rate, plasma forming gas pressure and dc plasma torch power. It has been established through the experiments that carbon nucleation is volumetric and proceeds according to the model of explosive soot formation.*

**Key words:** hydrocarbons, pyrolysis, dc plasma torch, thermal plasma, plasma jet synthesis, soot, carbon nanotubes, nanofibers, graphene

## ВВЕДЕНИЕ

Элементарный углерод способен выстраивать огромное разнообразие природных, искусственных и синтетических конденсированных форм из атомов с различной электронной гибридизацией. В нейтральном состоянии атом углерода имеет шесть электронов в конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Так что в атоме углерода четыре электрона находятся в  $s$ -, а два – в  $p$ -состоянии [1]. Классические валентные углы для углерода имеют значения, соответствующие 4-х, 3-х и 2-х координационным атомам. В первом случае имеет место  $sp^3$ -гибридизация, при тригональной модели валентного состояния –  $sp^2$ -гибридизация и в диагональной модели –  $sp$ -гибридизация.

Экспериментально большинство модификаций углерода получены плазмохимическими методами с помощью низкотемпературной плазмы [2]. Одним из способов создания низкотемпературной плазмы является применение плазмотронов постоянного тока. В ряде работ [3-5] с помощью плазмотронов синтезированы углеродные нанотрубки и графены при пиролизе углеродсодержащих источников в плазмоструйных системах в среде инертного газа (гелия или аргона).

В настоящее время существуют многочисленные вариации плазмохимического метода получения массива наноструктур с различными характеристиками. Как правило, они базируются на использовании наноструктурированных катализаторов [6]. Это приводит к большому количеству примесей в виде каталитических частиц в конечном продукте [7]. Поэтому высокая цена наноматериалов определяется, в первую очередь, сложностью и значительными материальными и трудовыми затратами на очистку наноструктур и их разделение по фракциям.

В данной работе представлены результаты пиролитического синтеза углеродных нанотрубок

и графеновых структур в термической плазме, генерируемой электродуговым плазмотроном постоянного тока с расширяющимся выходным каналом без использования катализаторов.

Согласно [8, 9] на эффективность синтеза наноструктур при использовании плазмы помимо характеристик газового разряда влияют скорость газового потока, размеры реактора и его конфигурация и многие другие параметры, которым трудно дать количественную оценку. Этим объясняется отсутствие теоретических моделей, без которых невозможно масштабирование. В настоящий момент нет однозначной модели, которая бы объясняла особенности нуклеации углерода при пиролитическом синтезе углеродных наноструктур в низкотемпературной плазме и образовании различных кристаллических структур: нанотрубок, нановолокон, графенов и др.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез углеродных нанотрубок и графенов проводили в установке, включающей: реактор с графитовой вставкой, плазмотрон постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода, систему питания, вакуумирования, водоохлаждения и устройства улавливания твердых частиц (мишень). Установка позволяет варьировать в широких диапазонах величину тока и напряжения дугового разряда, газовый состав, величину расхода плазмообразующего газа, прекурсоров углерода и скорость охлаждения образованного углеродного пара. Установка была создана для разработки технологии высокопроизводительного синтеза наноструктурированных углеродных материалов вне зависимости от агрегатного состояния источника углерода [10].

При экспериментальных исследованиях в качестве плазмообразующего газа применяли гелий, азот или аргон при давлениях 50-750 торр.

Расход гелия изменялся от 0,5 до 0,9 г/с, расход аргона или азота составлял от 3,0 до 3,75 г/с.

Известно широкое использование в качестве сырья для каталитического пиролиза газообразных веществ: оксида углерода, ацетилен и метана [1, 6]. Недостатком СО является низкий выход углерода (максимальный, теоретически возможный составляет 0,268 г/л газа, при 0,536 г/л для метана) невысокая скорость его образования. С повышением температуры и понижением давления выход углерода падает. При пиролизе ацетилен и метана, наоборот, выход углерода растет с повышением температуры и понижением давления, приближаясь к количественному при 1250-1500 К [11].

В эксперименте для синтеза углеродных нитевидных наноструктур и графенов в плазме применялись насыщенные углеводороды: метан, ацетилен и смесь газов пропана с бутаном в соотношении 70:30%. Расход углеводородов варьировали: для пропан-бутана – 0,11-0,30 г/с, метана – 0,15-0,37 г/с и ацетилен – 0,05-0,16 г/с.

Мощность плазмотрона составляла 21-23 кВт для аргона и азота и 38-40 кВт – для гелия. Количество расходуемого углерода составило 0,047-0,276 г/с.

Для непосредственной регистрации изображения и размерных параметров индивидуальных наноструктур применялся сканирующий электронный микроскоп S5500 (Hitachi, Япония) с in-lens технологией для получения сверхвысокого разрешения и высокой чувствительности EDS анализа.

Для количественного фазового анализа продуктов пиролиза использовали метод, объединяющий термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию. Термические исследования выполнялись с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 (платформа F3 Jupiter фирмы Netzsch) на воздухе со скоростью подъема температуры 10 К/мин в интервале от комнатной температуры до 1000 °С.

Размеры кристаллитов и качественный фазовый состав продуктов пиролитического синтеза оценивали по распределению интенсивностей рассеянного рентгеновского излучения на рентгеновской установке ДРОН-2 (CuK $\alpha$ -излучение) и порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (40 кВ, 40 мА,  $\lambda$ Cu K $\alpha$ , монохроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор) в геометрии  $\theta/\theta$ .

Инфракрасные спектры получены на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия)

методом взвесей в КВг в среднем ИК диапазоне (4000-400 см<sup>-1</sup> или 2,5-25 мкм), разрешение 2 см<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты по разложению углеводородов в струе термической плазмы показали, что наибольший выход углеродных наноструктур в виде хлопьев (графены) наблюдается при использовании в качестве прекурсора метана. При пиролизе метана в гелиевой и в аргонной плазме соотношение газовых фаз варьировали от 0,1:1 до 1:3. Наибольшее содержание графенов в продукте пиролиза метана соответствует высокой скорости его расхода (до 0,37 г/с). Аналогичный результат получен также при использовании азота в качестве плазмообразующего газа. При этом количество наноструктур (рис. 1) составляет до 98% массы продуктов пиролиза. На рентгеновских дифрактограммах образцов наблюдаются два явно выраженные гало, в области брэгговских углов  $2\theta = 25,5-26,9^\circ$  и при  $2\theta = 42,5-45,9^\circ$ . Такое гало дает гексагональный графит, представленный двумя фазами с разной степенью трехмерной упорядоченности. При пиролизе ацетилен наблюдается слабое гало в области брэгговских углов  $2\theta = 23-27^\circ$ , которое может принадлежать рентгено-аморфной графитоподобной фазе. Такое гало дают пакеты кристаллографически не связанных между собой графитовых слоев. Следует отметить, на термограммах продуктов пиролиза различных углеводородов происходит сдвиг единственного пика в более высокотемпературную область (рис. 1-3). Отсутствие других пиков на ТГ-кривой указывает, что других фракций (неуглеродных, металлических соединений) в образцах нет. Это подтвердила и ИК-спектроскопия. На спектрах присутствуют только фоновые пики.

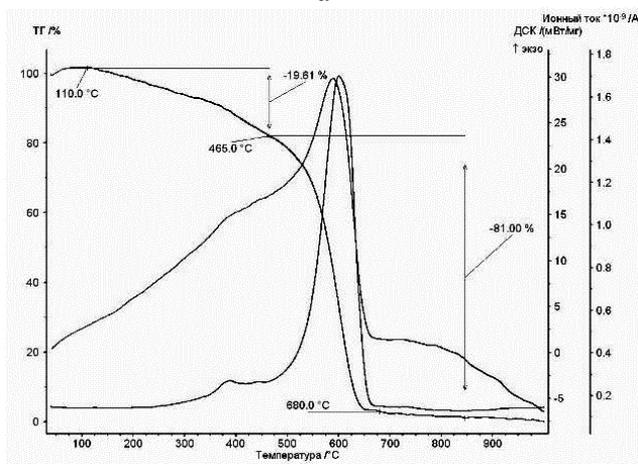
На микрофотографиях (рис. 1-3) продуктов пиролиза насыщенных углеводородов видно присутствие двух морфологий: углеродных нанокристаллов в виде хлопьев и округлых частиц сажи. В зависимости от соотношения этих фракций меняется температура окисления образцов в порядке увеличения количества атомов водорода, приходящихся на атом углерода.

Крупные углеродные хлопья с латеральным размером до 2 мкм формируются при пиролизе метана (рис. 1), при соотношении углерода к водороду, равным 1:4.

Во всех экспериментах температура поверхностей мишени, на которых собирались образцы, не превышала 700 °С.



а



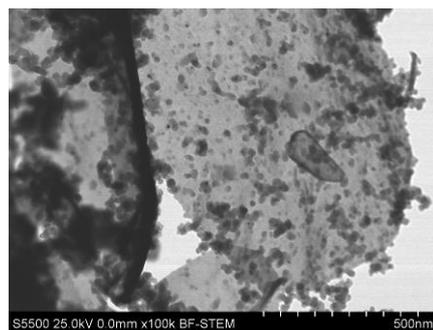
б

Рис. 1. Микрофотография продуктов пиролиза метана (а) и термоокисление на воздухе продуктов пиролиза метана (б) при использовании аргоновой плазмы при 650 торр  
 Fig. 1. Microphoto of methane pyrolysis products (а) and thermal oxidation in air of methane pyrolysis products (б) at the use of argon plasma at 650 Torr

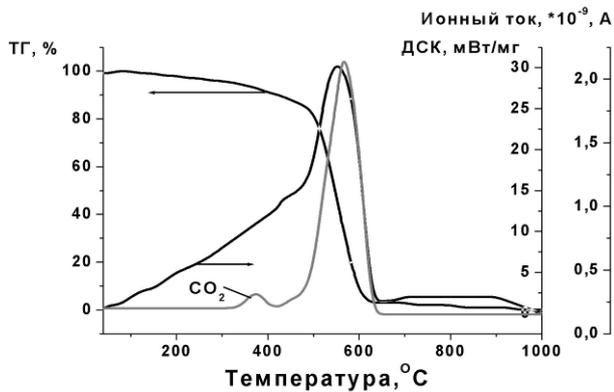
В азотной и аргоновой плазме при больших расходах (0,16 г/с) ацетилена при тех же температурах формируются нитевидные наноструктуры (нанотрубки и нановолокна) длиной до 10 мкм (рис. 4), содержащие частицы сажи.

В настоящее время имеются различные точки зрения на механизм зарождения и роста уг-

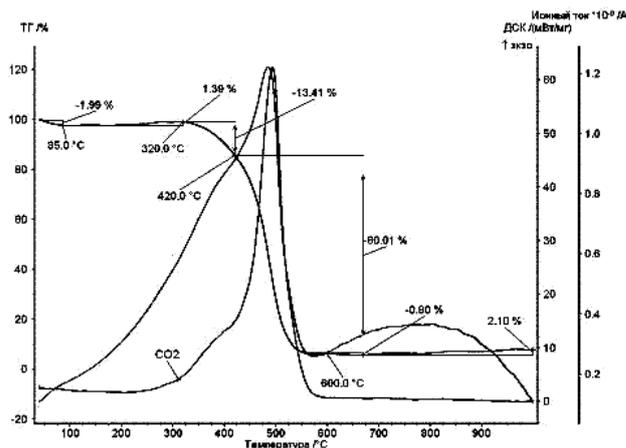
леродных наноструктур при конденсации углеводородного пара, который, согласно [1], представляет собой различные углеводородные радикалы, возникающие в процессах разложения исходного углеводородного источника. Основное различие в этих гипотезах состоит в том, как они отвечают на вопрос: что является источником углерода для роста наноструктур. При этом считают, что необходимо участие атомов металла в процессе синтеза. Особенностью для полученных нами экспериментальных данных является отсутствие каталитических частиц при пиролизе углеводородов в плазме, что свидетельствует о том, что происходит гомогенная нуклеация углерода. По всей видимости, образование кристаллических структур происходит в объеме, и процесс сажеобразования близок к взрывному [1, 12], для которого характерны три временных этапа. Первый этап - разложение углеводородов, второй - образование зародыша и третий - формирование частиц.



а



б



б

Рис. 2. Микрофотография продуктов пиролиза ацетилена (а) и термоокисление на воздухе продуктов пиролиза ацетилена (б) при использовании гелиевой плазмы при 500 торр  
 Fig. 2. Micro photo of acetylene pyrolysis products (а) and thermal oxidation in air of acetylene pyrolysis products (б) at the use of helium plasma at 500 Torr

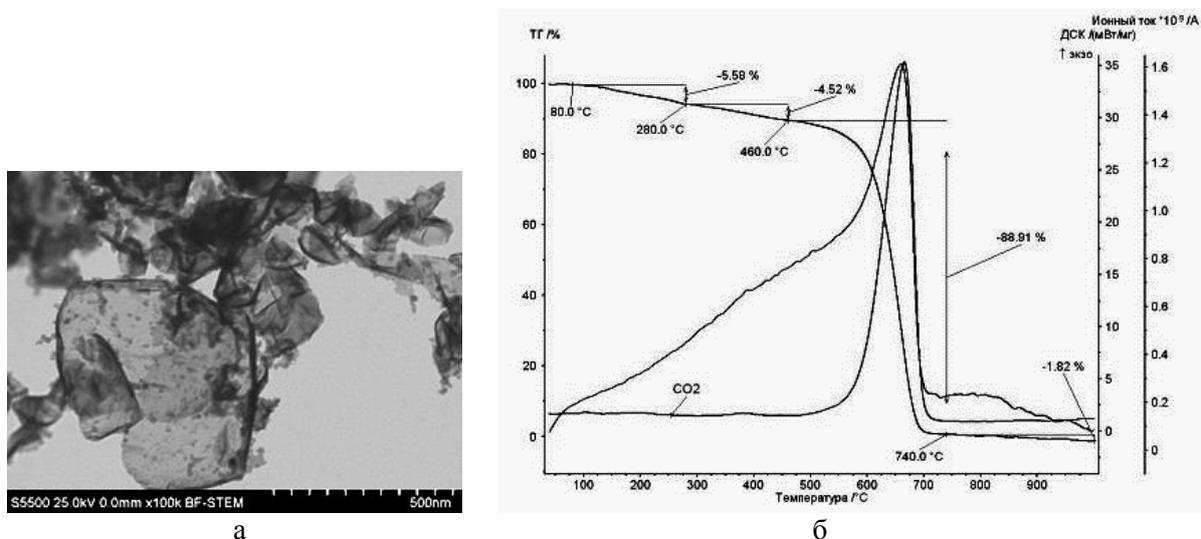


Рис. 3. Микрофотография продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (а) и термоокисление на воздухе продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (б) при использовании гелиевой плазмы при 710 торр  
 Fig. 3. Microphoto of propane-butane mixture pyrolysis products (a) and thermal oxidation in air of propane-butane mixture pyrolysis products (б) at the use of helium plasma at 710 Torr

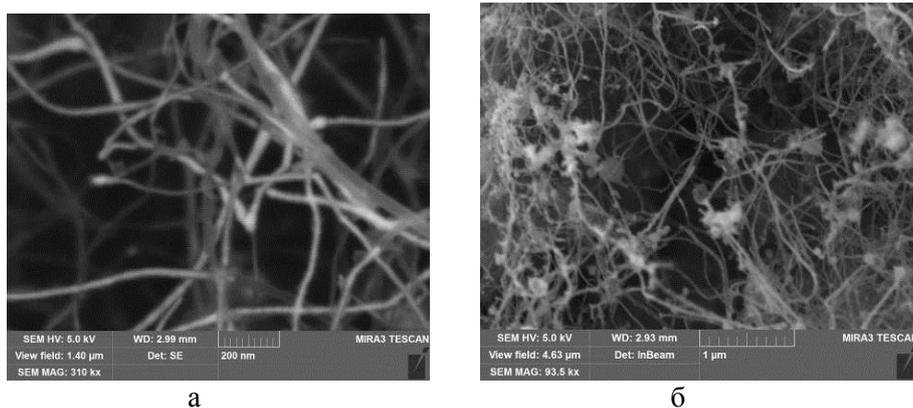


Рис. 4. Микрофотографии продуктов пиролиза метана при использовании аргоновой плазмы (а) и ацетилена при использовании азотной плазмы (б) при 710 торр  
 Fig. 4. Microphotos of methane pyrolysis products at the use of argon plasma (a) and acetylene at the use of nitrogen plasma (б) at 710 Torr

Таким образом, в зависимости от условий проведения процесса можно синтезировать три основных "базовых" структурных типа углеродных наноматериалов: сажу, графены и нанотрубки.

#### ВЫВОДЫ

Показана возможность получения нитевидных углеродных наноструктур и графенов при пиролизе углеводородов (смесь пропан-бутана, метан, ацетилен, этанол) в плазмоструйном реакторе без участия катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Березкин В.И.** Углерод: замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб.: Изд-во "АртЭрго". 2013. 450 с.

По данным термогравиметрии, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлена взаимосвязь структурных, морфологических и поверхностных свойств углеродных наноматериалов с условиями пиролитического синтеза.

Предложена модель гомогенной нуклеации углерода, заключающаяся в том, что нуклеация углерода является объемной и происходит аналогично взрывного процесса сажеобразования.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №16-08-00145а, № 15-08-00165а и № 16-08-00081а.*

#### REFERENCES

1. **Berezkin V.I.** Carbon: closed nanoparticles microstructure materials. SPb.: Publishing house "ArtErgo". 2013. 450 p. (in Russian).

2. Ключарев А.Н., Мишаков В.Г., Тимофеев Н.А. Введение в физику низкотемпературной плазмы. СПб.: Изд-во СПбГУ. 2008. 224 с.
3. Kim K.S., Cota-Sanchez G., Kingston C.T., Imris M., Simard B., Soucy G. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2375–2387.
4. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. Fabrication of graphene flakes composed of multi-layer graphene sheets using a thermal plasma jet system. *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 095601.
5. Kim J., Suh J.S. Size-Controllable and Low-Cost Fabrication of Graphene Quantum Dots Using Thermal Plasma Jet. *ACS Nano*. 2014. V. 8. 5. P. 4190–4196.
6. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон. *Рос. хим. ж.* 2004. Т. XLY111. 5. С. 12–19.
7. Ковальская Е.А., Картель Н.Т., Приходько Г.П., Семенов Ю.И. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок (обзор). *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т. 3. № 1. С. 20–44.
8. Pristavita R., Yadira N., Mendoza-Gonzalez M.-Y., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: the Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology. *Plasma Chem Plasma Process.* 2010. V. 30. P. 267–279. DOI 10.1007/s11090-010-9218-7.
9. Gonzalez-Aguilar J., Moreno M., Fulcheri L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2361–2374.
10. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch. *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 550. P. 012023–2014.
11. Способ получения углеродных нановолокон и нанотрубок путем каталитического пиролиза метана / М.Б. Тлебаев, Т. Байжуманов [Электронный ресурс].
12. Girshick S.L., Chiu C.P., McMurry P.H. Modelling particles formation and growth in a plasma synthesis reactor. *Plasma Chem Plasma Process.* 1988. V. 8. N 2. P. 145–157.
2. Klyucharev A.N., Mishakov V.G., Timofeev N.A. Introduction to the physics of low-temperature plasma. SPb.: Publishing house of the St. Petersburg State University. 2008. 224 p. (in Russian).
3. Kim K.S., Cota-Sanchez G., Kingston C.T., Imris M., Simard B., Soucy G. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2375–2387.
4. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. Fabrication of graphene flakes composed of multi-layer graphene sheets using a thermal plasma jet system. *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 095601.
5. Kim J., Suh J.S. Size-Controllable and Low-Cost Fabrication of Graphene Quantum Dots Using Thermal Plasma Jet. *ACS Nano*. 2014. V. 8. 5. P. 4190–4196.
6. Rakov E.G. Pyrolytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Ross. Khim. Zurn.* 2004. V. XLY111. N 5. P. 12–19 (in Russian).
7. Kovalskaya E.A., Kartel N.T., Prikhodko G.P., Sementsov Yu.I. Physical and chemical bases of methods purification of carbon nanotubes (review). *HFTP* 2012. V. 3. N 1. P. 20–44.
8. Pristavita R., Yadira N., Mendoza-Gonzalez M.-Y., Meunier J.-L., Berk D. Carbon Blacks Produced by Thermal Plasma: the Influence of the Reactor Geometry on the Product Morphology. *Plasma Chem Plasma Process.* 2010. V. 30. P. 267–279. DOI 10.1007/s11090-010-9218-7.
9. Gonzalez-Aguilar J., Moreno M., Fulcheri L. Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 2361–2374.
10. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of carbon nanotubes by high current divergent anode-channel plasma torch. *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 550. P. 012023–2014.
11. A method of producing carbon nanofibers and nanotubes by catalytic pyrolysis of methane / M.B. Tlebayev, T. Baizhومانov [Electronic resource].
12. Girshick S.L., Chiu C.P., McMurry P.H. Modelling particles formation and growth in a plasma synthesis reactor. *Plasma Chem Plasma Process.* 1988. V. 8. N 2. P. 145–157.

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 01.08.2016

**Для цитирования:**

Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 34–39.

**For citation:**

Khabibullina I.A., Sitnikov N.N., Kazakov V.A., Sigalaev S.K. Simultaneous thermal analysis and raman spectroscopy as complementary methods of diagnostics of carbon allotropic forms. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 34–39.

УДК 539.2:546.26

**И.А. Хабибуллина, Н.Н. Ситников, В.А. Казаков, С.К. Сигалаев**

Ирина Александровна Хабибуллина (✉), Николай Николаевич Ситников, Валерий Алексеевич Казаков, Сергей Константинович Сигалаев

Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, ул. Онежская, 8, Москва, 125438, Российская Федерация  
E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru (✉), irinahabi89@gmail.com

**СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАК ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩИЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА**

*Работа посвящена выявлению отличительных характеристик аллотропных форм углерода, которые обеспечили бы их идентификацию из смесей. Предложен комплексный анализ методами: синхронного термического анализа с изучением состава выделившихся газов и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что исследования углеродных структур и их смесей заявленными методами хорошо согласуются и взаимодополняют друг друга.*

**Ключевые слова:** аллотропные модификации углерода, синхронный термический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, углеродные нанотрубки, оценка чистоты, характеристика свойств

**I.A. Khabibullina, N.N. Sitnikov, V.A. Kazakov, S.K. Sigalaev**

Irina A. Khabibullina (✉), Nikolai N. Sitnikov, Valery A. Kazakov, Sergey K. Sigalaev

Keldysh Research Center, Onezhskaya str., 8, Moscow, 125438, Russia  
E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru (✉), irinahabi89@gmail.com

**SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS AND RAMAN SPECTROSCOPY AS COMPLEMENTARY METHODS OF DIAGNOSTICS OF CARBON ALLOTROPIC FORMS**

*Work is devoted to detection of distinctive characteristics of allotropic forms of carbon which would provide their identification from mixes. The complex analysis is offered by methods: the synchronous thermal analysis with studying of composition of the emitted gases and Raman spectroscopy. It was shown that researches of carbon structures and their mixes by the declared methods agree well and complement each other.*

**Key words:** carbon allotropic modifications, synchronous thermal analysis, Raman spectroscopy, carbon nanotubes, purity assessment, properties characterization

## ВВЕДЕНИЕ

Углерод является одним из наиболее распространенных элементов на земле и является составной частью всех органических соединений и всех живых организмов. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций, каждая из которых характеризуется определенной энергией связи, строением и физико-химическими свойствами. Аллотропные модификации подразделяют на структурированные формы, такие как алмаз ( $sp^3$  гибридизация орбиталей), графит ( $sp^2$ ), фуллерены ( $sp^2$ ), нанотрубки ( $sp^2$ ), карбин ( $sp^1$ ), и аморфные – уголь, сажа [1].

В настоящее время из всего многообразия углеродных материалов наибольшее внимание в науке и технике уделяется углеродным нанотрубкам (УНТ). Именно для углеродных нанотрубок идет разработка стандартов различного уровня, нормирующих их характеристики и методы оценки этих характеристик. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization), в частности, разрабатывают международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке степени чистоты и свойств УНТ [2] – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопию в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра и термогравиметрию. Учитывая важность вопросов оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство (NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологии США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [3]. В нем рассматриваются следующие методы: термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, Рамановская спектроскопия, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо учитывать при выборе метода исследования и оценки полученных результатов в каждом конкретном случае [4].

Для диагностики других разнообразных форм углерода наиболее широко применяется спектроскопия КРС, зарекомендовавшая себя как быстрый и доступный метод. Алмаз, графит, фуллерен, карбин имеют характерные частоты фононных колебаний и потому могут быть легко

идентифицированы с помощью этого метода. Кроме того, благодаря эффекту пространственной локализации фононов в наноструктурированных углеродных материалах из спектров КРС могут быть оценены характерные размеры фрагментов углеродных частиц [5, 6]. Однако данный метод имеет некоторые ограничения, которые не позволяют ему стать универсальным, а именно, спектр многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) не обладает характерными особенностями, позволяющими их однозначно идентифицировать. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Также метод КРС не позволяет однозначно судить об однородности исследуемых углеродных материалов из-за многообразия причин повышенной интенсивности D-полосы по сравнению с интенсивностью G-полосы (высокая концентрация дефектных структур, неоднородность, краевые дефекты кристаллов) [5-7]. Таким образом, спектроскопия КРС не дает полной информации, которая необходима для идентификации различных углеродных структур. Заполнить образовавшийся пробел может комплексный подход к исследованию углеродных материалов, включающий сопоставление результатов, полученных различными методами.

Настоящая работа посвящена выявлению отличительных характеристик аллотропных форм углерода, которые обеспечили бы их идентификацию, а также проведение качественного анализа их смесей.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для реализации поставленной цели в рамках данной работы было решено проводить исследование аллотропных форм углерода методами спектроскопии КРС и синхронным термическим анализом (СТА), одновременно с которым проводился анализ изотопного состава газов, выделившихся при окислении углеродных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы:

1. ОУНТ TUBALL™ ( $d_{cp} \approx 1,5$  нм, содержащие ОУНТ  $\geq 75\%$ , металлических примесей  $< 15\%$ , аморфного углерода  $< 1\%$ ), компания OCSiAl, г. Новосибирск, Россия;
2. МУНТ ( $d_{cp} \approx 80$  нм.), Showa Denko, Япония;
3. МУНТ ( $d_{cp} \approx 20-40$  нм, чистота  $\geq 95\%$ , аморфный углерод  $< 3\%$ ), MWNTs-2040, Shenzhen Nanotech Port Co (NTP), Китай;
4. Углеродное волокно из пека, АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;

5. Графит мелкозернистый (МПГ-7), АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;

6. Аморфный углерод (получен сжиганием метана в условиях недостатка кислорода с последующим осаждением продуктов горения на лабораторном стекле), ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия;

7. Наноалмазы ( $d_{cp} < 80$  нм), ДНА-СТП, «Алмазный центр», г. Санкт-Петербург, Россия;

8. Фуллерен  $C_{60}$  (получен многоступенчатой экстракцией бензолом из сажи, образовавшейся при испарении графита в электрической дуге), ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия;

9. Смесь углеродных структур, приготовленная на основе вышеперечисленных образцов: ОУНТ и МУНТ, наноалмазы. Компоненты смеси были выбраны с учетом возможности идентификации их из смеси.

Структура образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG и спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 ( $\lambda = 514$  нм, диапазон частот колебаний от 100 до 3500  $cm^{-1}$ , мощность излучения лазера – 1 мВт).

Анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы изучаемых материалов был проведен на установке STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aeolos (температурный диапазон от 50 до 1000 °С, скорость нагрева – 5 °С/мин, навеска образца – 1-4 мг, рабочая среда – поток воздуха 70 мл/мин, поток аргона 30 мл/мин, тигли из оксида алюминия с крышками, в которых сделаны дополнительные отверстия для выхода продуктов окисления [8, 9]).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термические методы анализа часто используются для оценки термической стабильности, чистоты, структурного совершенства и однородности образцов с УНТ. При выполнении СТА образцов получают кривые термогравиметрии (ТГ) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 1 и 3 температурный диапазон показан начиная с 300 °С, т.к. ниже данной температуры на кривых не отражалось никаких существенных изменений. Для удобства рассмотрения кривые ТГ разнесены по оси «У».

Проведенные исследования СТА (рис. 1а, б) и КРС (рис. 2) показали, что наибольшую устойчивость к температурному воздействию продемонстрировал образец 4 – углеродное волокно (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 4), процесс горения которого

в кислородосодержащей атмосфере начинается при 768 °С (таблица). Немного менее устойчивым при тех же условиях оказался графит –  $T_{\text{начала окисл}} = 737$  °С (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 5). В спектрах КРС графита и углеродного волокна (рис. 2, спектры 5, 4, соответственно) G-полоса имеет узкую и неразделенную форму. Данная полоса (1500-1600  $cm^{-1}$ ) обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, поэтому на ее форму оказывает влияние степень структурного несовершенства данного слоя. Следовательно, правильная форма G-полосы является следствием высокой симметрии и ненапряженного состояния связей между атомами углерода в плоских графеновых слоях данных материалов, что и обуславливает их термическую стабильность. За степень симметрии графитового слоя с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода в спектрах КРС отвечает D-полоса (1250-1450  $cm^{-1}$ ). Чем больше интенсивность данной полосы, тем больше дефектность графитового слоя [4]. Поскольку интенсивность D-полосы исследуемого образца графита существенно больше, чем D-полосы образца углеродного волокна, то, следовательно, графит содержит больше структурных дефектов, чем углеродное волокно, и поэтому он обладает меньшей устойчивостью к температурному воздействию, а также менее однородной структурой, что уширяет температурный диапазон процесса его горения. В таблице представлены характеристические температуры ТГ и ДСК кривых исследуемых образцов.

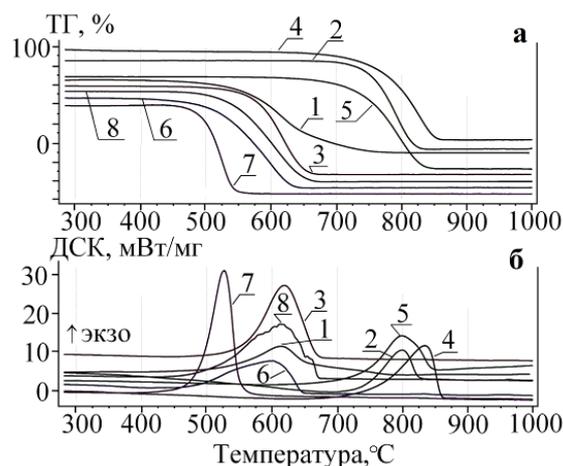


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) исследуемых углеродных материалов: 1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (Showa Denko), 3 – МУНТ (NTP), 4 – углеродное волокно, 5 – графит (МПГ-7), 6 – аморфный углерод, 7 – наноалмазы, 8 – фуллерен  $C_{60}$   
 Fig. 1. TG-DSC curves of the investigated carbon materials: 1 – SWCNT, 2 – MWCNT (Showa Denko), 3 – MWCNT (NTP), 4 – carbon fiber, 5 – graphite, 6 – amorphous carbon, 7 – nanodiamonds, 8 – fullerene  $C_{60}$

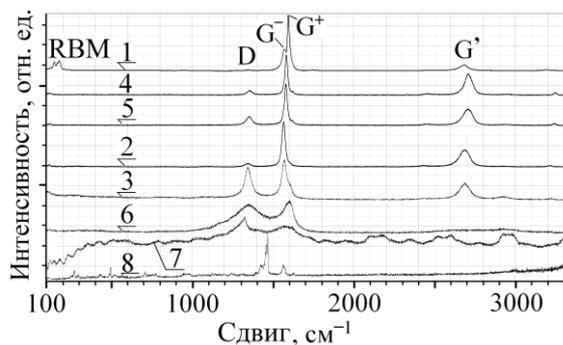


Рис. 2. Спектры КРС исследуемых углеродных материалов: 1-8

Fig. 2. Raman spectra of the investigated carbon materials: 1-8

Таблица

Характеристические температуры ТГ и ДСК исследуемых углеродных материалов  
Table. Characteristic temperatures of TG and DSC of the investigated carbon materials

Образец	Температура, °С			Потеря массы, %
	начала окисл.	конца окисл.	max ДСК-пика	
ОУНТ, TUBALL	554	680	615	85
МУНТ, Showa Denko	752	816	800	97,16
МУНТ, NTP	574	648	619	97,58
Наноалмазы	496	541	527	96,40
Фуллерен C <sub>60</sub>	537	648	611	99,07
Аморфный углерод	518	629	599	98,66
Графит	737	829	799	100
Углеродное волокно	768	850	834	99,86

Так же как графит и углеродное волокно, высокой устойчивостью к температурному воздействию обладает образец 2 (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 2) – МУНТ (Showa Denko). У них, как и у образца графита, наиболее интенсивно процесс окисления протекает при 800 °С. ДСК-пик довольно узкий, что так же, как и резкий характер уменьшения массы навески на кривой ТГ, свидетельствует в пользу однородности состава и упорядоченной структуры материала образца МУНТ. Данный вывод подтверждается тем, что КРС-спектр МУНТ (Showa Denko) характеризуется малой интенсивностью D-полосы (рис. 2, спектр 2). В многостенных УНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разным диаметром и кривизной. Это приводит к тому, что G-полоса в спектрах КРС таких трубок содержит

очень много близко расположенных мод и поэтому является уширенной и похожей по форме на G-полосу в спектрах графита, но имеет большую ширину (рис. 2, спектры 2, 3) [4].

В отличие от МУНТ (Showa Denko) в Рамановском спектре МУНТ (NTP) наблюдаются широкие G- и D-полосы, практически одинаковые по интенсивности, что говорит о большом содержании фазы с разупорядоченной структурой (рис. 2, спектр 3). Например, такой, как у аморфного углерода (рис. 2, спектр 6), спектр КРС которого отличается очень широкой D-полосой. Из-за дефектности своей структуры МУНТ (NTP) менее устойчивы к температурному воздействию (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 3), чем МУНТ (Showa Denko). Начало процесса их окисления (574 °С) и максимум пика тепловыделения (619 °С) при тех же условиях сдвинуты на величину 180 °С в низкотемпературную область по сравнению с МУНТ (Showa Denko), т.е. ближе к характеристическим температурам аморфного углерода –  $T_{\text{начала окисл}} \approx 518$  °С,  $T_{\text{max ДСК-пика}} \approx 600$  °С, который из-за дефектности своей структуры имеет размытые границы процесса окисления и широкий ДСК-пик.

Одностенные УНТ имеют размытые границы начала и конца процесса окисления (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 1). Данное явление можно объяснить тем, что имеется разброс в размерах ОУНТ: меньшей температуре окисления соответствуют меньшие по размеру УНТ (и наоборот), при этом ОУНТ, окисляющиеся преимущественно в температурном интервале 460-600 °С, обладают цилиндрической структурой [10]. Разброс в размерах УНТ данного образца также подтверждается наличием в КРС-спектре нескольких RBM-полос (Radial breathing modes), частота которых  $\omega_{\text{RBM}}$  (149-178  $\text{cm}^{-1}$ ) зависит от диаметра нанотрубок. RBM-полоса обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки. По методике, приведенной в [4], определено среднее значение диаметра одностенных УНТ, составившее 1,5 нм, как и заявлено производителем. В стенках ОУНТ атомы углерода могут осуществлять колебания, различающиеся направлением и энергией. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль и поперек оси нанотрубки. Поэтому в спектрах одностенных УНТ G-полоса вырождается в несколько полос, образующих две подгруппы полос – G<sup>-</sup> и G<sup>+</sup> (рис. 2, спектр 1) [4]. В данном образце ОУНТ практически отсутствует фаза с разупорядоченной структурой графитового слоя, т.к. у его КРС-спектра D-полоса имеет очень малую интенсивность. После проведения СТА

остаточная масса образца ОУНТ составила 15%. С помощью сканирующей микроскопии было определено, что данный остаток представляет собой различные по составу оксиды железа.

Самая низкая термическая стабильность из всех исследуемых образцов наблюдается у нанодIAMAZOV (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 7). Из-за многочисленных искажений решетки на краю кристаллов алмазов в спектре КРС возникают дополнительные полосы, происходит снижение частоты основной полосы алмаза (с 1332 до 1325 см<sup>-1</sup>) (рис. 2, спектр 7). Полоса ≈1570 см<sup>-1</sup> указывает на наличие углерода в sp<sup>2</sup>-состоянии, обусловленном поверхностными дефектами [7]. Несмотря на краевые дефекты кристаллов, данный образец нанодIAMAZOVA имеет однородную структуру, о чем позволяет судить резкий спад массы навески на кривой ТГ и узкий ДСК-пик.

По Рамановскому спектру фуллера C<sub>60</sub> (рис. 2, спектр 8), можно дать этому образцу следующие характеристики – основная полоса в спектре расположена на частоте 1468 см<sup>-1</sup>, что указывает на ее соответствие тангенциальной моде колебания пятигранника молекулы фуллера, и на то, что C<sub>60</sub> состоит в основном из углерода в sp<sup>2</sup>-состоянии. Присутствие в спектре еще нескольких полос (495, 1563 см<sup>-1</sup>) обусловлено неоднородностью структуры: неэквивалентностью различных атомов углерода и снижением симметрии молекулы [7]. Данное предположение также объясняет наличие широкого расщепленного на несколько пиков ДСК-пика и растянутость процесса окисления (рис. 1, ТГ и ДСК кр. 8).

Процесс горения углеродсодержащих материалов сопровождается реакцией C+O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>, которая характеризует типичную картину газовой выделения углеродных материалов при их нагреве в кислородсодержащей среде. Также при разложении углеродного материала в процессе горения выделяется атомарный углерод (C). Вода (H<sub>2</sub>O) выделяется на начальном этапе нагрева, интенсивность ее пика определяется содержанием влаги в образце.

Для изучения возможности диагностики составных частей смеси из различных аллотропных форм углерода были приготовлены их смеси из равных по массе частей. На рис. 3 приведен анализ смеси углеродных структур, состоящей из ОУНТ, МУНТ (Showa Denko), нанодIAMAZOVA (соотношение: 1:1:1). Наблюдаются четкие ступени на кривой ТГ, а также хорошая отделимость ДСК-пиков исследуемых образцов друг от друга. Это позволяет сделать выводы о термической устой-

чивости каждого из компонентов смеси, что, в свою очередь, связано с упорядоченностью структуры, а по форме кривых потери массы и выделения тепла можно судить об однородности структуры каждого компонента образца.

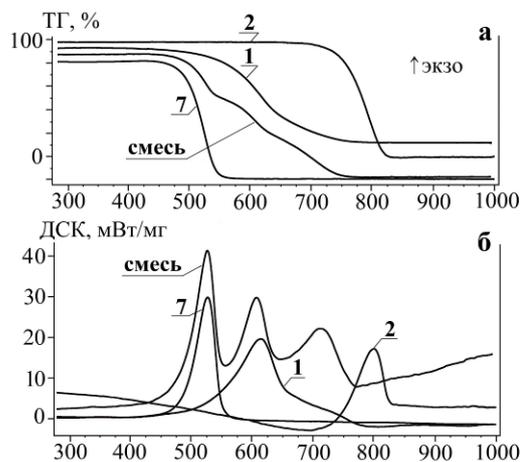


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) углеродных структур (1 – ОУНТ, 2 – МУНТ (Showa Denko), 7 – нанодIAMAZOVA) и их смеси в соотношении 1:1:1

Fig. 3. Curves TG (a) and DSC (б) of carbon structures (1 – SWCNT, 2 – MWCNT (Showa Denko), 7 – nanodiamonds) and their mixture in the ratio of 1:1:1

Опытным путем, при проведении СТА различных по составу смесей углеродных структур, была установлена закономерность сдвига характеристических температур окисления материалов, более устойчивых к температурному воздействию, в низкотемпературную область. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что термически нестабильные материалы при горении образуют локальные очаги перегрева, что в свою очередь инициирует горение более устойчивых структур. По этой же причине УНТ с примесями аморфного углерода имеют размытые границы температуры окисления, сдвинутые в низкотемпературную область, а также широкий ДСК-пик по сравнению с чистыми УНТ.

## ВЫВОДЫ

Был проведен комплексный анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы образцов углеродных структур и их смесей в процессе нагрева в кислородсодержащей атмосфере совместно с изучением выделившихся газовых продуктов разложения, который позволил получить информацию об устойчивости исследуемых аллотропных форм углерода к температурному воздействию, сделать вывод об однородности их состава и о наличии структурных

дефектов. Показано, что чем выше температура окисления углеродных материалов, тем более упорядоченную структуру они имеют (графитовое волокно, графит, качественные МУНТ (Showa Denko)). У материалов с более низкой температурной стабильностью присутствуют структурные дефекты, о чем свидетельствует увеличение интенсивности G-полосы в спектрах КРС (МУНТ (NTP), аморфный углерод, наноалмазы). Полученные результаты СТА подтверждают и дополняют спектроскопию КРС, сканирующую и просвечивающую микроскопию, которые не всегда

позволяют сделать вывод о чистоте и однородности состава изучаемых углеродных материалов. Как, например, при исследовании наноалмазов, у которых многочисленные дефекты решетки на краю кристаллов вызывают затруднения в получении качественного КРС-спектра образца и интерпретации пиков. Была продемонстрирована возможность диагностики составных частей смесей из различных углеродных материалов.

*Авторы выражают благодарность А.С. Лобачу (ИПХФ РАН) за предоставление образцов для исследования и научную консультацию.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Угай Я.А.** Неорганическая химия. М.: Выш. шк. 1989. 463 с.
2. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat.
3. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, Edited by: S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA – DSC, 2008.
4. **Удовитский В.Г.** Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок. *Физич. инж. пов-ти.* 2009. Т. 7. № 4. С. 351-373.
5. **Тимофеев О., Чеченин Н.** Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине. Москва 21-22 ноября 2011. М.: НИИЯФ МГУ. 2011. С. 118-123.
6. **Costa S., Borowiak-Palen E.** Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy centre of knowledge based nanomaterials and technologies. *Materials Science-Poland.* 2008. V. 26. N 2.
7. **Тихомиров С., Кимстач Т.** Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов. *Аналитика.* 2011. № 1. С. 28-32.
8. **Arepalli S., Nikolaev P.** Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon.* 2004. 42. P. 1783-1791.
9. Thermogravimetric Analysis of Single-Wall Carbon Nanotubes, Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas. MSC-23507-1. NASA Tech Briefs, April 2010. References
10. **Егоров А.В.** Просвечивающая электронная микроскопия в комплексном исследовании наноструктурированных углеродных материалов. Дис. ... к.х.н. М.: МГУ. 2014. 195 с.

#### REFERENCES

1. **Ugai Ya.A.** Inorganic Chemistry. M.: Vysh. shk. 1989. 463 p. (in Russian).
2. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat.
3. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, Edited by: S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA – DSC, 2008.
4. **Udovitskiy V.G.** Methods of an assessment of purity and characterization of properties of carbon nanotubes. *Fizich. Ing. Pov-ti.* 2009. V. 7. N 4. P. 351-373 (in Russian).
5. **Timofeev O., Chechenin N.** Combinational dispersion of UNT received by various methods. Works XII of Interuniversity Scii. School of young specialists Concentrated energy fluxes for space equipment, electronics, ecology and medicine. Moscow. November 21-22. 2011. M.: NIYAF of MSU. 2011. P. 118-123 (in Russian).
6. **Costa S., Borowiak-Palen E.** Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy centre of knowledge based nanomaterials and technologies. *Materials Science-Poland.* 2008. V. 26. N 2.
7. **Tikhomirov S., Kimstach T.** Spectroscopy of combinational dispersion – a perspective method for study of carbon nanomaterials. *Analytika.* 2011. N 1. P. 28-32 (in Russian)
8. **Arepalli S., Nikolaev P.** Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon.* 2004. 42. P. 1783-1791.
9. Thermogravimetric Analysis of Single-Wall Carbon Nanotubes, Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas. MSC-23507-1. NASA Tech Briefs, April 2010.
10. **Egorov A.V.** The transmission electronic microscopy in complex research of the nanostructured carbon materials. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: Lomonosov Moscow State University. 2014. 195 p.

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 18.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 18.07.2016*

**Для цитирования:**

Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Голубев А.А., Кириченко А.Н., Ефремов В.П. Свойства и фазовый состав поверхности детонационных наноалмазов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 40–44.

**For citation:**

Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalae S.K., Rizakhanov R.N., Golubev A.A., Kirichenko A.N., Efremov V.P. Properties and phase composition of detonation nanodiamonds surface. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 40–44.

УДК: 546.26-162

**Н.В. Шевченко, В.А. Горбачев, В.А. Чобанян, С.К. Сигалаев, Р.Н. Ризаханов, А.А. Голубев,  
А.Н. Кириченко, В.П. Ефремов**

Николай Владимирович Шевченко (✉), Валентин Александрович Горбачев, Владимир Аршалуйсович Чобанян

ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», ул. Покровка, 2/1, Москва, Российская Федерация, 101000

e-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Сергей Константинович Сигалаев, Ражудин Насрединович Ризаханов

Отдел нанотехнологии, Исследовательский центр им. М.В. Келдыша, ул. Онежская, 8, Москва, Российская Федерация, 125438

e-mail: nanocentre@kerc.msc.ru

Александр Александрович Голубев, Алексей Николаевич Кириченко

Отдел структурных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

e-mail: golubev@tisnum.ru, akir73@mail.ru

Владимир Петрович Ефремов

Отдел теоретических исследований, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, 2, Москва, Российская Федерация, 125412

e-mail: efremov@gmail.com

## **СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ**

*Исследованы характеристики, свойства и фазовый состав поверхности нано- и микрокристаллов алмаза, полученных путем детонационного синтеза. В составе шихты наноалмазов обнаружено присутствие карбина. На поверхности нано- и микрокристаллов алмаза, после их химической очистки, выявлено наличие  $sp^2$  и  $sp^3$  фаз с преимущественным содержанием  $sp^3$  кристаллической фазы. Наряду с этим, для наноалмаза установлено присутствие на поверхности  $sp^3$  аморфной фазы.*

**Ключевые слова:** детонационный синтез, фазовый состав углерода, детонационные наноалмазы, микроалмазы, карбин, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света

**N.V. Shevchenko, V.A. Gorbachev, V.A. Chobanyan, S.K. Sigalaev, R.N. Rizakhanov, A.A. Golubev, A.N. Kirichenko, V.P. Efremov**

Nikolay V. Shevchenko (✉), Valentin A. Gorbachev, Vladimir A. Chobanyan  
"Petrovskiy Scientific Center "FUGAS", Pokrovka st., 2/1, 2, Moscow, 101000, Russia  
e-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Sergey K. Sigalaev, Razhudin N. Rizahanov  
Department of Nanotechnology, State Scientific Center FSUE "Centr Keldisha", Onegskaj 8, Moscow, 125438, Russia  
e-mail: nanocentre@kerc.msc.ru.

Alexandr A. Golubev, Alexey N. Kirichenko  
department of structure Sciences, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Centrum st., 7 A., Moscow, Troitsk, 142190, Russia  
e-mail: golubev@tisman.ru, akir73@mail.ru

Vladimir P. Efremov  
Department of theoretical research, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Izhorskaj st., 13, 142190, Moscow, 125412, Russia  
e-mail: efremov@gmail.com

## PROPERTIES AND PHASE COMPOSITION OF DETONATION NANODIAMONDS SURFACE

*The characteristics, properties and phase composition of surface of nano- and microdiamond crystals obtained by detonation synthesis were researched. In blend composition of nano diamonds the carbene presence was revealed. On the surface of the nano diamond microcrystals and after chemical treatment the presence of  $sp^2$  and  $sp^3$  carbon phases with the predominant content of  $sp^3$  crystal phase was revealed. Together with that the presence on the surface of the  $sp^3$  amorphous phase was established for nano diamonds.*

**Key words:** detonation synthesis, carbon phase composition, detonation nanodiamonds, microdiamonds, X-ray diffraction, electron microscopy, Raman scattering

### ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес, отмечаемый в последние годы к комплексным исследованиям свойств детонационных наноалмазов (ДНА), связан с уникальными характеристиками и свойствами наночастиц. Перспективы использования данных структур определяются сырьевой базой, создаваемой на основе использования взрывчатых веществ (ВВ), применяемых для детонационного синтеза ДНА [1], высвобождающихся при постоянной плановой утилизации боеприпасов.

Характерными признаками ДНА являются размер кристаллитов порядка 4-5 нм и сильно развитая поверхность, которая представлена значительной частью поверхностных атомов углерода

[2]. В связи с этим свойства ДНА должны в значительной большей степени определяться состоянием поверхности, чем свойства микрокристаллического алмаза, имеющего меньшую долю поверхностных атомов. Рассматриваемые особенности поверхности тесно связаны с фазовой структурой наноуглеродных частиц и их физико-химическими свойствами.

Комбинационное рассеяние света является одним из самых эффективных методов исследования наноуглеродных материалов [3], позволяющее регистрировать характерные частоты фоновых колебаний в поверхности образца и с их помощью изучать и идентифицировать наноразмерные материалы. При сравнении спектров комбинацион-

ного рассеяния света (КРС) могут быть установлены свойства поверхности и различия аллотропных модификаций углерода. Наряду с этим возможно определение характерных размеров нанодиазных частиц.

В настоящей работе исследованы свойства и особенности фазового состава поверхности нанодиазных частиц шихты, полученных детонационным синтезом, а также химически очищенных нано и микроалмазов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны образцы шихты и химически очищенных детонационных нано (НА-БТ) и микроалмазов (МА-А) производства ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», а также образцы нанодиазов УДА-СП – ЗАО НП «Синта» Беларусь и УДА-С-ГО - АО «ФНПЦ» «Алтай».

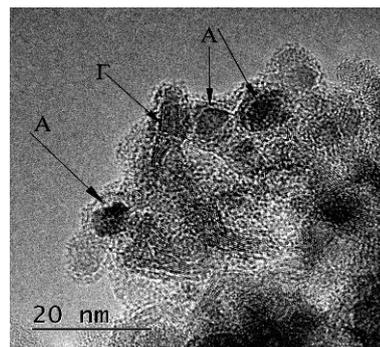
Для получения первичного детонационного материала шихты (ША-А, ША-АМ) использовались ВВ в смеси тротил – гексоген, а для шихты (ША-ГГ) – гексоген – графит [1]. Характеристические особенности и свойства нано и микропорошков исследовались методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света.

Электронные микрофотографии микропорошка получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой для определения примесей [4]. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на автоматизированном дифрактометре ARL XTRA при использовании  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и полупроводникового  $\text{Si}(\text{Li})$  детектора [4].

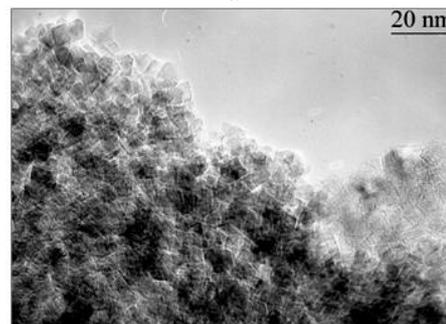
Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света использовалась установка с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon), с лазерным возбуждением при 257 нм и системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий [3].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные электронно-микроскопические исследования образцов шихты подтвердили наличие детонационных алмазов в пробах. Выявленные алмазные частицы имели размеры менее десяти нм и были всегда покрыты оболочкой со значительно меньшей электронной плотностью, состоящей из  $\text{sp}^2$  углерода (рис. 1а). При высоком разрешении хорошо проявляется кристаллическая структура алмазного ядра ДНА.



а



б

Рис. 1. Шихта (а) А – ДНА, Г – графит, (б) ДНА после химической очистки

Fig. 1. Charge (a) A- ND, Г-graphite, (б) detonation ND after chemical refining

Химически очищенные детонационные нанодиазы всех исследованных образцов имели размеры 4-5 нанометров с размытой хлопьевидной поверхностью кристаллитов, плохо контрастируемой при высоких разрешениях (рис. 1б).

Исследования химически очищенных детонационных микроалмазов подтвердили свойства кристаллического алмаза с размерами частиц от единиц до сотен микрон, обладающими совокупностью микрокристаллических признаков углерода, в том числе наличием характерных граней на поверхности кристалла (рис. 2а).

Исследование спектров рентгеновской дифракции образцов шихты детонационных нанодиазов выявило присутствие двух основных  $\text{sp}^2$  и  $\text{sp}^3$  углеродных фаз, с преимущественным содержанием кристаллической алмазной фазы (рис. 2б). При этом отмечено присутствие значимых количеств аморфной фазы углерода. Химическая очистка ДНА позволяла выделить  $\text{sp}^3$  фазу и удалить  $\text{sp}^2$  компоненты и зольные примеси (рис. 2б, кр. 2). Детальные рентгенодифрактометрические исследования состава очищенных образцов ДНА не выявили следов присутствия  $\text{sp}^2$  углерода или зольных примесей, что указывало на высокую степень очистки от данных компонентов. Оценка размеров кристаллитов очищенных образцов ис-

следованных детонационных алмазов различных производителей установила близкие значения данного показателя в диапазоне 4,2-4,5 нм. В отличие от наноалмазов образец микроразмерного алмаза имел характерную узкую линейчатую форму кривой рентгеновской дифракции, аналогичную кристаллическому алмазу, при этом оценка размера кристаллитов выявила значение порядка 100 нм.

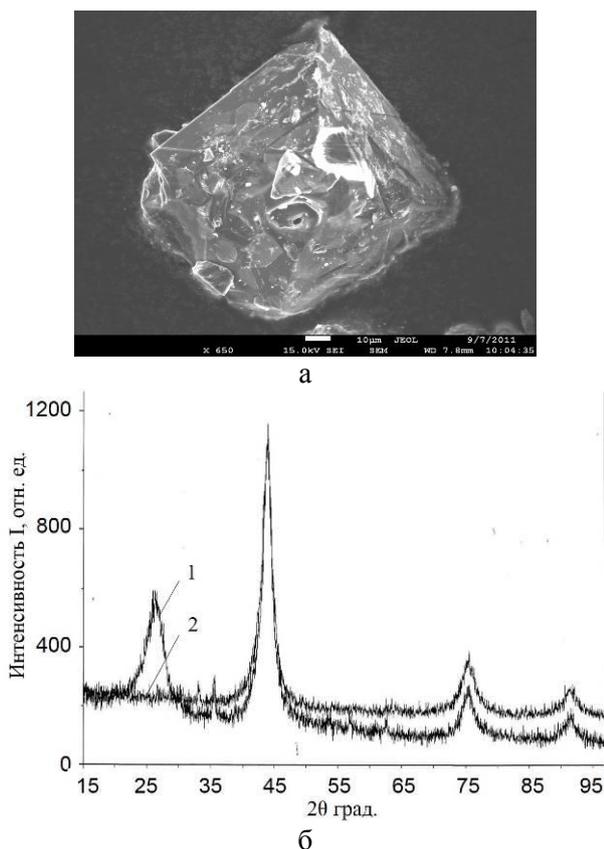


Рис. 2. Детонационный микроалмаз (а), рентгенограммы (б) шихты (1) и химически очищенных ДНА (2)  
 Fig. 2. Detonation microdiamond, (a) X-ray patterns (б) of charge (1) and chemically refined ND (2)

Регистрация спектров комбинационного рассеяния шихты детонационных наноалмазов выявила наличие максимума в области 1586  $\text{см}^{-1}$ , характерного для  $\text{sp}^2$  углерода, и экстремума в области 1320  $\text{см}^{-1}$ , свойственного детонационному наноалмазу (рис. 3а).

Значительное превышение величины интенсивности максимума в области 1586  $\text{см}^{-1}$  над значением в области 1320  $\text{см}^{-1}$  связано с  $\text{sp}^2$  оболочкой поверхности, окружающей кристаллическое ядро ДНА. Все исследованные образцы шихты, вне зависимости от способа получения, на спектрах КРС рассеяния имели характерный экстремум в области 2225 нм, связанный с присут-

ствием карбина, образующегося при детонационном синтезе. Химическая очистка шихты ДНА кардинально изменяет форму спектра образцов, положение и соотношение интенсивности характерных областей. В ходе очистки ДНА происходило удаление большинства  $\text{sp}^2$  форм углерода, что приводит к полному исчезновению из спектра КРС пика карбина. При этом измерения характеристик образцов различных производителей ДНА практически не выявили значимых отличий друг от друга (рис. 3б). Для ДНА основной пик КРС проявляется в области 1325  $\text{см}^{-1}$ , при этом значительно менее интенсивно проявляется пик в обла-

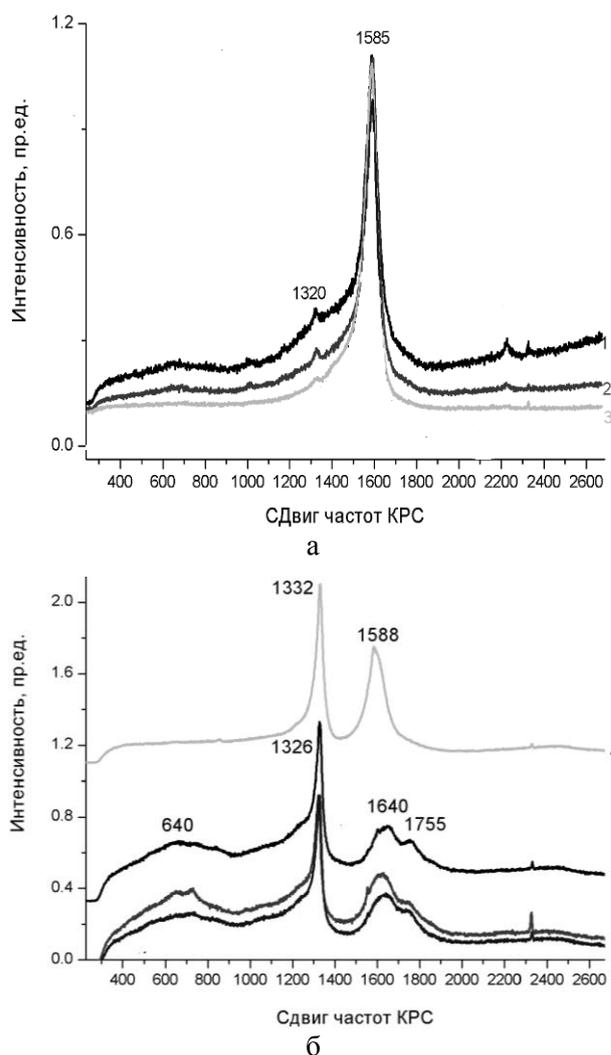


Рис. 3. Спектры КРС, (а)- шихты, 1- ША-А, 2- ША-АМ, 3- ША-ГГ и (б) - химически очищенных детонационных наноалмазов различных производителей (1,2,3), микроалмазов (4). 1,4 - ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», 2- ОАО «Алтай», 3- ЗАО НП «Синта»  
 Fig. 3. Raman spectra (a) - charges (1,2,3) and (б) chemically refined nanodiamonds of different producers (1,2,3) and microdiamonds (4). 1,4 - ZAO "Petrovskiy NC "Fugas", 2- AO FNCP "Altai", 3 - ZAO NP "Sinta"

## ВЫВОДЫ

сти  $1580\text{ см}^{-1}$ , вероятно связанный с  $sp^2$  аморфными углеродными формами, и практически равный по интенсивности, появляется экстремум в области  $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Наличие последнего характеризуется присутствием на поверхности ДНА областей, покрытых слоем  $sp^3$  аморфного углерода

На основе полученных результатов, согласно [5], была проведена оценка отношения углеродных фаз на поверхности ДНА и размера кристаллитов с учетом положения алмазной линии и формы. Проведенные расчеты показали, что полученное значение размера кристаллитов ДНА составляет менее 10 нм, что хорошо согласуется с показателями, полученными с помощью дифракции рентгеновского излучения.

На основе полученных результатов сравнительного комплексного исследования поверхности шихты ДНА и химически очищенных образцов ДНА определены их состав и свойства. С помощью КРС на поверхности частиц шихты ДНА установлено присутствие карбина, образующегося при детонационном синтезе. На поверхности химически очищенных частиц ДНА выявлено присутствие наряду с  $sp^3$  кристаллическим углеродом  $sp^2$  углеродной фазы и  $sp^3$  аморфного углерода. Наличие  $sp^2$  аморфной и  $sp^3$  кристаллических углеродных фаз также зарегистрировано на поверхности детонационных микроалмазов. Выявленные свойства поверхности детонационных алмазных частиц требуют дальнейшего изучения и оценки их влияния на модификацию поверхности и определения возможных способов применения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко Н.В. Сборник тезисов докладов Международной НП конференция «Промышленная утилизация вооружения, специальной техники и боеприпасов». М.: «ИТЕРПОЛИТЕХ-2012». С. 335-343
2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 272 с.
3. Тихомиров С., Кимстач Т. *Аналитика*. 2011. № 1. С. 28 – 32.
4. Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Даниленко В.В., Бланк В.Д., Голубев А.А., Дерibas А.А. *Конструкции из композиционных материалов*. 2014. № 3. С 33-39.
5. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39. № 6. С. 1125 -1134.

## REFERENCES

1. Shevchenko N.V. Theses collection of Int. NP Conf. «Promishlenay utilizaciy vooruzheniy, specialnoy tehniky i boeprapasov». M.: «INTERPOLITEX-2012». P. 335-343 (in Russian).
2. Danilenko V.V. Synthesis and sintetring of diamonds with explosion. M.: Energoatomizdat. 2003. 272 p. (in Russian).
3. Tikhomirov S., Kimstach T. *Analitika*. 2011. N 1. P. 28 – 32 (in Russian).
4. Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Ubeiy - Volk E.Yu., Danilenko V.V., Blank V.D., Golubev A.A., Deribas A.A. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*. 2014. N 3 P. 33-39 (in Russian).
5. Alexensky A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Davydov V.Yu., Pevtsova Yu.A. *Fyzika tverdogo tela*. 1997. V. 39. N 6. P. 1125 -1134 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 22.07.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 22.07.2016

Т 59 (8)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (8)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

**Для цитирования:**

Рахметулина Л.А., Яковлев А.В., Финаенов А.И., Неверная О.Г., Закирова С.М. Беспалладиевая активация поверхности диэлектриков и углеродных материалов солями одновалентной меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 45–50.

**For citation:**

Rakhmetulina L.A., Yakovlev A.V., Finayenov A.I., Nevernaya O.G., Zakirova S.M. Palladium free activation of dielectrics surfaces and carbon materials with salts of monovalent copper. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 45–50.

УДК: 621.357.53,621.357.74,621.793.3

**Л.А. Рахметулина, А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, О.Г. Неверная, С.М. Закирова**

Лидия Анатольевна Рахметулина (✉), Александр Иванович Финаенов, Светлана Михайловна Закирова  
Кафедра химической технологии, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100  
e-mail: lidiyarah@mail.ru (✉), aif@techn.sstu.ru, zakirova-71@mail.ru

Андрей Васильевич Яковлев, Ольга Геннадьевна Неверная  
Кафедра естественных и математических наук, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100  
e-mail: aw\_71@mail.ru

**БЕСПАЛЛАДИЕВАЯ АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОЛЯМИ ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ**

*В данной работе предлагается оригинальный способ активации поверхности углеродного материала в растворах на основе  $Cu(I)$  для последующей металлизации. В работе представлены результаты исследования свойств химически нанесенного медного покрытия с предварительной активацией.*

**Ключевые слова:** металлизация, углеродный материал, АБС – пластмасса, подготовка поверхности

**L.A. Rakhmetulina, A.V. Yakovlev, A.I. Finayenov, O.G. Nevernaya, S.M. Zakirova**

Lidiya A. Rakhmetulina (✉), Aleksandr I. Finaenov, Svetlana M. Zakirova

Department of Chemical Engineering, Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Svobody Sq., 17, Engels, 413100, Russia  
e-mail: lidiyarah@mail.ru (✉), aif@techn.sstu.ru, zakirova-71@mail.ru

Andrey V. Yakovlev, Olga G. Nevernaya

The Department of Natural and Mathematical Sciences, Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Svobody Sq., 17, Engels, 413100, Russia  
e-mail: aw\_71@mail.ru

### **PALLADIUM FREE ACTIVATION OF DIELECTRICS SURFACES AND CARBON MATERIALS WITH SALTS OF MONOVALENT COPPER**

*In this work the original way of activation of a surface of carbon material in solutions on the basis of Cu(I) for the subsequent metallization is offered. In work results of research of properties of chemically deposited copper covering with preliminary activation are presented.*

**Key words:** metallization, carbon material, ABS – plastic, surface preparation

Усовершенствование технологии металлизации диэлектриков является востребованной и актуальной задачей. Указанные технологии применяются при изготовлении конструкционных и каталитически активных материалов, извлечении металлов из растворов в гидрометаллургии, в гальванотехнике, кино-, фотокопировальной и других отраслях промышленности, в том числе при добыче и регенерации благородных и цветных металлов, а также обезвреживании растворов от токсичных соединений металлов.

Применение в растворах активации драгоценных металлов и многооперационность процесса препятствуют использованию металлизированных углеродных материалов, поэтому представляет интерес разработка нетрадиционных и дешевых способов активации поверхности углеродного материала с последующим созданием на ней каталитически активных центров.

В связи с преимуществами и перспективностью использования беспалладиевых способов активации углеродного материала, необходимо разрабатывать на основании литературных данных экономически выгодный способ активации.

Прочность сцепления металлического слоя с диэлектриком является важнейшей физико-химической характеристикой металлизированного непроводника.

В настоящее время наиболее разработаны механическая и химическая теории адгезии, объясняющие механизм сцепления металлического слоя с углеродным материалом.

Согласно механической теории адгезии, прочность сцепления металлического слоя с пластмассой достигается за счет создания на ее поверхности равномерных микроуглублений, которые заполняются металлом в процессе химического восстановления ионов металла, образуя зацепление типа «ласточкин хвост».

Химическая теория адгезии основывается на возникновении между пластмассой и металлом химических связей, природа которых определяется электрическими кулоновскими взаимодействиями ядер и электронов атомов.

Существенную роль в этих процессах играют стадии предварительной подготовки поверхности к металлизации. Поэтому чрезвычайно важно найти эффективные составы растворов и оптимальные режимы обработки поверхности [1-4].

#### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

В качестве объектов для химической металлизации служили подложки, изготовленные из гибкой графитовой фольги типа «Графлекс» ГФ-Д (ТУ 5728-001-50187417-99) и АБС – пластмассы марки АБС – 2020 (ГОСТ 16336-77). Содержание

углерода в графитовой фольге превышает 99%. Данный материал не имеет полимерного связующего, изготовлен он ЗАО «УНИХИМТЭК».

Предварительная обработка образцов включала в себя механическую зачистку, травление, активацию поверхности в растворах различных составов [5].

С целью нанесения на поверхность малого количества каталитически активного металла и насыщения поверхностного слоя сильными восстановителями, способными в растворе химической металлизации восстанавливать ионы осаждаемого металла, осуществляли активирование поверхности образцов из углеродного материала и пластмассы по следующим схемам:

1) классической, состоящей из операций сенсибилизации растворами солей олова и последующей активации в растворах солей серебра;

2) предлагаемый способ беспалладиевой активации поверхности углеродного материала и пластмассы, включал нанесение активатора из активирующего раствора на поверхность углеродного материала и пластмассы, обработку поверхности углеродного материала и пластмассы в растворе акселерации. Дополнительно проводили сушку активированной поверхности углеродного материала и пластмассы при температуре 40 °С в течение 5 мин и при температуре 90 °С в течение 5 мин для получения поликристаллической пленки. Нанесение активатора осуществляли при температуре 30-40 °С из активирующего раствора, следующего состава, г/л:

Хлорид одновалентной меди	– 0-100
Соляная кислота	– 230-250
Диметилформамид	– 615-660
Смола – анионит АСД-4-5п	– 0,4-1
Аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9	– 30-40

Затем проводили обработку поверхности углеродного материала и пластмассы в течение 2-3 мин в растворе акселерации следующего состава г/л:

Гидроксид натрия	– 300
Формалин	– 15

Далее осуществляли окончательную термообработку активированной поверхности углеродного материала и пластмассы при температуре 90 °С. Предлагаемый способ по сравнению с классической схемой имеет меньшую стадийность технологического процесса [6].

Выбор в качестве координирующего растворителя диметилформамида обусловлен тем, что он обладает подтравливающим эффектом и тем самым создает необходимую шероховатость поверхности для хорошей адгезии медного покрытия.

Введение в состав смолы-анионита АСД-4-5п и поверхностно-активного вещества аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 улучшают адгезию, равномерность распределения на поверхности пластмассы слоя активатора. Раствор для предварительной обработки поверхности углеродного материала и пластмассы готовили путем добавления соляной кислоты к хлориду одновалентной меди, затем в полученную смесь вводили последовательно демитилформамид, смолу – анионита АСД-4-5п и поверхностно активное вещество – аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 при перемешивании. Состав рекомендуется использовать при 30-40 °С, что обеспечивает наибольшую скорость процесса активирования. Для исключения набухания пластмассы, время обработки в растворе для нанесения активатора не должно составлять более 10 мин. Наибольшее влияние на скорость процесса металлизации пластмассы и равномерность слоя металла, полученного при химическом меднении, оказывает величина концентрации хлорида меди и температура обработки в растворе активации. Уменьшение концентрации одновалентного хлорида меди меньше 60 г/л и температуры процесса активации до 18-20 °С приводит к неудовлетворительной микрошероховатости, плохой адгезии (15 МПа) и ухудшению однородности распределения активатора на поверхности диэлектрика (70,5%), к низкой скорости процесса химического меднения. Увеличение концентрации хлорида меди больше 100 г/л и температуры выше 40 °С приводит к относительному ухудшению этих показателей (однородность распределения активатора 90%, скорость химического меднения, адгезия 18 МПа). Повышение температуры процесса активации выше 50 °С нежелательно по причине присутствия в растворе для нанесения активатора органического растворителя (диметилформамида).

После проведенной по предлагаемому способу подготовки поверхности углеродного материала и пластмассы, электрод помещали в раствор химического меднения. Процесс химического меднения вели в стандартном растворе химического меднения. Данный раствор характеризуется высокой стабильностью. Скорость осаждения меди 0,8-1,0 мкм/ч при плотности загрузки 2-2,5 дм<sup>2</sup>/л. Продолжительность меднения 20-30 мин.

Для контроля и визуализации данных о линейных размерах микрообъектов, форме микрочастиц и создания архива изображений микрообъектов использован анализатор изображения микроструктур АГПИМ-6М ФУЛК 401163.001-01. После изображения, получаемого с использованием

**Таблица 1**  
Влияние способа активации на пористость углеродного материала

**Table 1. Influence of a way of activation on porosity of carbon material**

Способы активации	Пористость по 3 точкам, %	Средняя пористость, %
Без активации	21, 26, 24	23,6
после травления	39, 41, 43	41
в растворе олова (II)	37, 39, 41	39
в растворе серебра и олова	22, 29, 25	25,3
в растворе медь(1)+пг	31, 41, 38	36,7
в растворе меди (1)	36, 38, 37	37

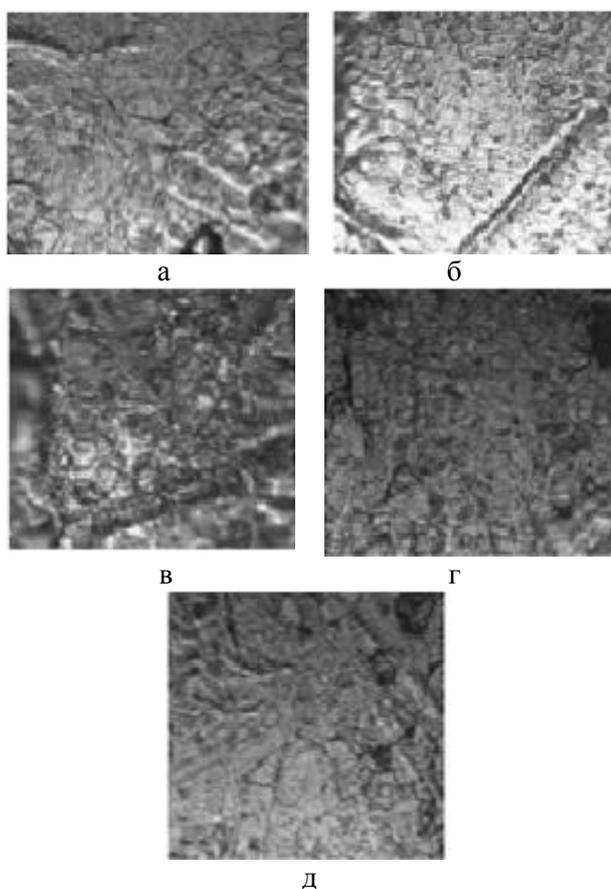


Рис. 1. Микроструктура поверхности углеродного материала до и после различных способов активации (увеличение  $\times 1200$ ) а - исходная поверхность УМ, б - активация в растворе олова; в- активация в растворе медь(1)+пг; г - активация в растворе серебра и олова; д - активация в растворе меди (1)  
Fig. 1. Microstructure of a surface of carbon material before and after various methods of activation (magnification is 1200) а - an initial surface of MIND, б - activation in tin solution; в - activation in solution of copper (1)+ pH; г - activation in solution of silver and tin; д - in solution of copper (1)

АГПИМ-6М, составляет 430 мкм. Определение пористости образцов, подвергнутых химическим способам активации в различных активирующих

растворах, а также после химического меднения, производилось с использованием программы «Микрошлиф». Согласно исследованиям, представленным на рис. 1, и в табл. 1, наибольшей пористостью обладают образцы, обработанные в растворе олова (II), а наибольшей однородностью структуры – образцы, активированные в растворе меди (I). Пористость и микроструктура образцов из углеродного материала после различных этапов обработки представлены на рис. 1 и в табл. 1.

**Таблица 2**  
Влияние способа активации на пористость медного покрытия после химической металлизации

**Table 2. Influence of a way of activation on porosity of a copper covering after chemical metallization**

Способы активации	Пористость по 3 точкам, %	Средняя пористость, %
в растворе олова (II)	37, 36, 38	37
в растворе серебра и олова	22, 26, 24	24
в растворе медь(1)+пг	33, 36, 37,5	35,5
в растворе меди (1)	37, 38, 36	37

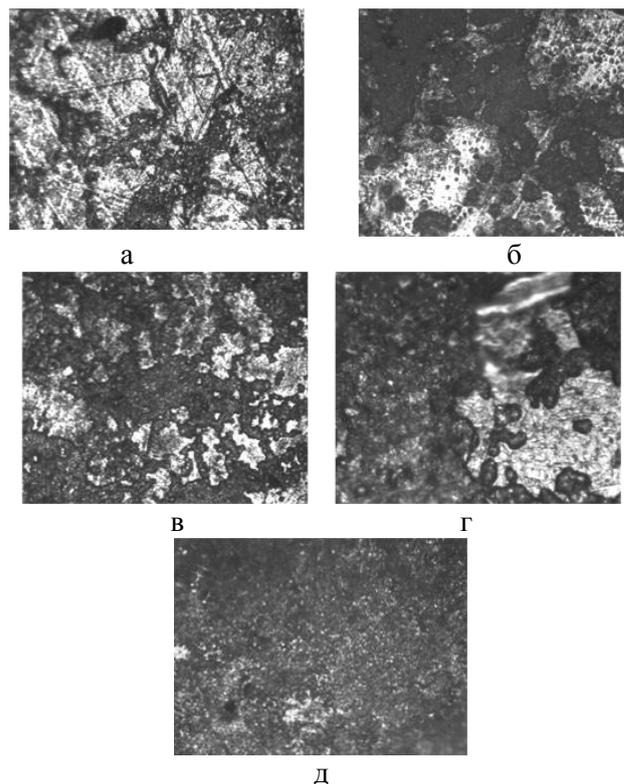


Рис. 2. Микроструктура поверхности АБС - пластмассы после химической металлизации по разработанной технологии при различной длительности процесса металлизации: а- 5 мин, б- 10 мин, в- 15 –мин, г- 20 мин, д- 30 мин  
Fig. 2. ABS surface microstructure - plastic after chemical metallization on the developed technology with various duration of process of metallization: а-5 min, б - 10 min, в - 15 – min, г - 20 min, д - 30 min

Пористость и микроструктура поверхности металлизированного углеродного материала представлена в табл. 2 и на рис. 2, микроструктура АБС – пластмассы на рис. 3.

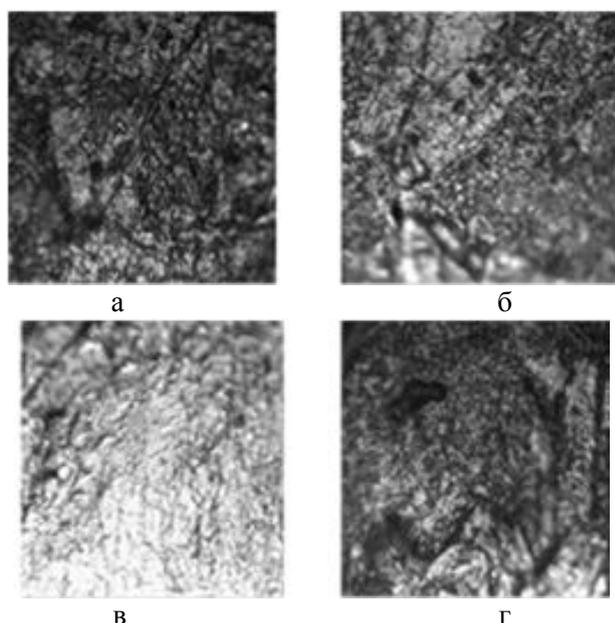


Рис. 3. Микроструктура поверхности углеродного материала после химической металлизации при различных способах предварительной активации поверхности (увеличение  $\times 1200$ ), а - активация в растворе олова; б - активация в растворе медь(1)+пг; в - активация в растворе серебра и олова; г - активация в растворе меди (1).

Fig. 3. Microstructure of a surface of carbon material after chemical metallization at various methods of preliminary activation of a surface (magnification is 1200), а - activation in tin solution; б - activation in solution of copper (1)+ пг; в - activation in solution of silver and tin; г - activation in solution of copper (1)

В табл. 3 представлены технические характеристики медного покрытия, полученного после различных способов активации поверхности АБС – пластмассы.

**Таблица 3**

**Основные технические характеристики медного покрытия, полученного после различных способов активации поверхности АБС – пластмассы**

**Table 3. The main technical characteristics of the copper covering received after various methods of activation of a surface of ABS – plastic**

Пример	Однородность распределения активатора, %	Скорость химического меднения, мг/(мин·см <sup>2</sup> )	Адгезия покрытия, МПа
Предлагаемая схема	92-93	41	21
Классическая схема	87	40	19-20

Как видно из микрофотографий, наибольшей сплошностью и равномерностью обладают

образцы, полученные с помощью активирования в растворе на основе одновалентной меди. Степень кристалличности осадка, количество пор, их глубина возрастают при замене стандартного электролита активации (хлористое олово, нитрат серебра) на раствор одновалентной меди. Эти подложки имеют большее число центров кристаллизации, а технология формирования структуры намного проще и дешевле, чем в случае использования комплексных и кислотных электролитов; использование раствора на основе одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций для подготовки поверхности углеродного материала при химической металлизации.

#### ВЫВОДЫ

Образцы из углеродного материала марки «Графлекс» ГФ-Д (ТУ 5728-001-50187417-99), содержание углерода в которых превышает 99% и не имеет полимерного связующего, изготовленные ЗАО «УНИХИМТЭК», и АБС – пластмассы марки АБС – 2020 (ГОСТ 16336-77), обработанные в растворе одновалентной меди, приобретают более развитую поверхность с большим количеством центров кристаллизации, чем при активации поверхности кислым раствором хлорида олова и спиртовым раствором нитрата серебра. При этом использование раствора одновалентной меди позволяет сократить количество технологических операций на этапе подготовки поверхности к химической металлизации. Нанесение химическим способом медного подслоя позволяет получать при последующем электрохимическом наращивании качественные блестящие медные покрытия.

Обработка в разработанных растворах на основе меди обеспечивает закрепление необходимого количества активатора на поверхности и достаточно высокую адгезию металла покрытия к подложке. Пористость покрытия равномерно распределена по всей поверхности и имеет одинаковое значение.

Использование предлагаемого способа активации поверхности позволяет снизить количество стадий в технологическом процессе и материальные затраты, при этом сохранить технические характеристики медного покрытия, полученного после различных способов активации поверхности образцов, изготовленных из материалов «Графлекс» ГФ-Д (ТУ 5728-001-50187417-99), содержание углерода в которых превышает 99% и не имеет полимерного связующего, изготовленные ЗАО «УНИХИМТЭК», и АБС – пластмассы марки АБС – 2020 (ГОСТ 16336-77).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Аржанова Т.А.** Беспалладиевая химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков. Владивосток: Дальнаука. 1996. 180 с.
2. **Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Пятачкова Т.В., Пятачков А.А.** Химическая металлизация пластика ПВХ. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2005. Т. 13. №4.
3. **Аржанова Т.А.** Пат. 2077605 Российская Федерация, МПК 6 С23С18/18. Раствор для предварительной подготовки поверхности пластмасс к нанесению металлических покрытий. 95100531/02; заявл.12.01.1995; опубл. 20.04.1997.
4. **Шалкаускас М., Вашкялис А.** Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985. 144 с.
5. **Иванов-Есипович Н.К.** Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. М.: Высш. шк. 1979. 205 с.
6. **Рахметулina Л.А., Гоц И.Ю., Закирова С.М.** Влияние предварительной обработки поверхности углеродного волокна на скорость металлизации при химическом меднении с последующим электрохимическим осаждением на композитную основу. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. Т. 15. № 15. С. 145 – 148.

## REFERENCES

1. **Arzhanova T.A.** Palladium free chemical and electrochemical metallization of dielectrics. Vladivostok: Dal'nauka. 1996. 180 p. (in Russian).
2. **Yudina T.F., Ershova T.V., Pyatachkova T.V., Pyatachkov A.A.** Chemical modification of PVC pastics. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2005. V. 13. N 4 (in Russian).
3. **Arzhanova T.A.** RF Patient N 2077605. Solution for preliminary preparation of plastics surface for deposition of metal co. ers. 95100531/02; announce 1.12.01.1995; publ. 20.04.1997 (in Russian).
4. **Shalkauskas M., Vashkylis A.** Chemical metallization of plastics. L.: Khimiya. 1985. 144 p. (in Russian)
5. **Ivanov-Esipovich N.K.** Physical-chemical bases of production of electronics. M.: Vyssh. shk. 1979. 205 p. (in Russian).
6. **Rakhmetulina L.A., Gots I.Yu., Zakirova S.M.** Influence of preliminary treatment of surface of carbon fiber on the metalization rate at chemical copper plating with following electrochemical deposition on composite base. *Vestn. Kazan. Tekhnol. un-ta*. 2012. V. 15. N 15. P. 145 – 148 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016*

*Принята к опубликованию 04.08.2016*

*Received 21.06.2016*

*Accepted 04.08.2016*

**Для цитирования:**

Седловец Д.М., Князев М.А. Селективный рост графеноподобных пленок на диэлектрических подложках. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 51–55.

**For citation:**

Sedlovets D.M., Knyazev M.A. Selective growth of thin carbon films on dielectrics substrates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 51–55.

УДК: 546.26:539.216

**Д.М. Седловец, М.А. Князев**

Дарья Михайловна Седловец (✉)

Экспериментально-технологическая лаборатория №5, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН), ул. Академика Осипьяна, д. 6, Черноголовка Московской области, Российская Федерация, 142432

E-mail: sedlovets@iptm.ru (✉)

Максим Александрович Князев

Группа физики и технологии мезоскопических структур №4, Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН), ул. Академика Осипьяна, д. 6, Черноголовка Московской области, Российская Федерация, 142432

E-mail: maleksak@iptm.ru

**СЕЛЕКТИВНЫЙ РОСТ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ**

*Описан способ управления качеством углеродных пленок, полученных методом пиролиза паров этанола на поверхности диэлектрических подложек, предварительно засвеченных электронным лучом. Изучено влияние дозы предварительного экспонирования подложек на степень структурного совершенства осаждаемых пленок.*

**Ключевые слова:** графеноподобные пленки, газофазный синтез, электронный луч

UDC: 546.26:539.216

**D.M. Sedlovets, M.A. Knyazev**

Daria M. Sedlovets (✉)

Experimental technological laboratory №5, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS (IMT RAS), Academician Ossipyan str. 6, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

E-mail: sedlovets@iptm.ru (✉)

Maxim A. Knyazev

Group of Physics and Technology of Mesoscopic Structures №4, Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials of RAS (IMT RAS), Academician Ossipyan str. 6, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

E-mail: maleksak@iptm.ru

**SELECTIVE GROWTH OF THIN CARBON FILMS ON DIELECTRICS SUBSTRATES**

*The method of control of the quality of thin carbon films obtained by ethanol vapor pyrolysis on the surface of dielectric substrates which was preliminary irradiated by e-beam is described. The influence of the exposure doses on the structural perfection of the obtained films was studied.*

**Key words:** graphene-like films, chemical vapor deposition (CVD), electron beam (e-beam)

## ВВЕДЕНИЕ

После открытия графена технология микроэлектроники столкнулась с задачей разработки эффективных и технологичных методов его получения. При этом интерес исследователей направлен не только на изучение монослоя графена – графеноподобные пленки (ГПП) также представляют ценность для различных практических приложений (под ГПП в данном случае подразумеваются сплошные прозрачные проводящие пленки, состоящие из графеновых зерен со средним размером кристаллита порядка десятков нм).

Особый интерес представляют собой прямые методы синтеза таких пленок на неметаллических поверхностях. Основным преимуществом такого некаталитического процесса является отсутствие необходимости переноса пленок с поверхности металлической фольги на диэлектрическую подложку. Это, во-первых, значительно упрощает технологию, а во-вторых, позволяет исключить повреждения пленки, неизбежные при переносе. В последние годы в научной литературе появилось немало примеров прямого осаждения ГПП на стекле [1, 2], кварце [1, 3], слюде [4], сапфире [5], а также на основной подложке для микроэлектроники – окисленном кремнии [6-8].

Однако до настоящего времени все работы были посвящены исключительно неселективному осаждению. Следовательно, процесс создания микроструктур на основе синтезированных пленок требует использования литографии, в процессе которой пленка также может получать повреждения. Это явление особенно нежелательно в силу того, что графеновые пленки, полученные на диэлектриках, в основном имеют низкую степень структурного совершенства. О наличии большого количества дефектов говорят характерные для таких материалов спектры комбинационного рассеяния (КР), имеющие интенсивный D-, расширенный G- и слабый 2D-пик. Таким образом, поиск способов селективного осаждения ГПП на диэлектриках является на данный момент актуальной задачей.

Прямое осаждение графеновых пленок на неметаллических поверхностях представляет собой сложное физико-химическое явление, механизм которого детально еще не изучен. Однако в работах на эту тему [5, 6] говорится о влиянии состояния поверхности подложки на процесс осаждения, и поэтому, если ее каким-либо образом модифицировать, можно ожидать изменения скорости осаждения. В то же время известно, что при

воздействии электронного луча (ЭЛ) на диэлектрики заряд может накапливаться и частично сохраняться в поверхностном слое [10], оказывая влияние на процесс роста. Принимая во внимание этот факт, мы предлагаем использовать облучение подложки для управления процессом осаждения ГПП. Несмотря на то, что явление накопления заряда в диэлектриках под воздействием ЭЛ является достаточно изученным [11-14], его еще никогда не использовали с целью контроля газофазового синтеза. Недавно [9] мы показали возможность селективного роста ГПП на окисленном кремнии за счет увеличения скорости роста углеродной пленки на участках, экспонированных ЭЛ. В данной работе изучены зависимости свойств пленок, выращенных на различных диэлектриках, от дозы предварительного облучения подложки.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для предварительного экспонирования образцов электронным лучом энергией 5 кэВ использовали лабораторный литограф на основе сканирующего электронного микроскопа марки ZEISS Evo 50 и программного обеспечения Nanomaker. Дозу экспонирования варьировали в диапазоне 100–3000 мкКл/см<sup>2</sup>.

Для позиционирования облученных участков была создана маркерная структура, состоящая из 10 квадратов, разделенных никелевыми дорожками, каждый размером 150×150 мкм.

Экспериментальная установка по осаждению ГПП состояла из системы контролируемой подачи газа и жидкого реагента, горизонтального кварцевого реактора, помещенного в трубчатую печь и соединенного на выходе с форвакуумным насосом. Процесс проводили при пониженном давлении (около 10<sup>3</sup> Па) в токе аргона высокой чистоты. Водно-спиртовая смесь (96%-ный этанол и дистиллированная вода) подавалась непосредственно в зону испарения, что позволяло обеспечить соответствие между составом исходного раствора и соотношением компонентов газовой фазы. Нагрев реакционной зоны осуществлялся при минимальной скорости подачи жидкого реагента (около 2 мл/час). При достижении заданной температуры ток раствора увеличивали в 2 раза и выдерживали систему в стационарных условиях в течение определенного времени. Затем прекращали подачу водно-спиртовой смеси и охлаждали установку до комнатной температуры.

КР-спектры углеродных пленок были записаны на приборе Bruker Senterra, оснащенный зеленым лазером (длина волны 532 нм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценку качества полученных пленок проводили с помощью анализа их КР-спектров, а именно – на основе данных по соотношению интенсивностей D- и G-пигов (ок.  $1350\text{ см}^{-1}$  и  $1590\text{ см}^{-1}$ , соответственно). D-пик отвечает за наличие аморфного и дефектного углерода. Соответственно, чем меньше величина соотношения  $I_D/I_G$ , тем большей степенью структурного совершенства обладает пленка.

В табл. 1 приведены значения  $I_D/I_G$  для подложек из оксида кремния ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и кварц), экспонированных ЭЛ с различными дозами. Наблюдается плавное падение величины  $I_D/I_G$  с увеличением дозы экспонирования.

Таблица 1

Данные по соотношению интенсивностей D- и G-пигов ГПП, полученных на подложках из оксида кремния, для различных доз предварительного облучения ЭЛ

Table 1. The data on the intensity ratio of D and G peaks for the carbon films obtained on silicon dioxide substrates for different exposure doses

Доза, мкКл/см <sup>2</sup>	$I_D/I_G$	
	$\text{SiO}_2/\text{Si}$	кварц
0	2,33224	1,44947
200	1,97658	1,49017
500	1,65234	1,34378
800	1,75177	1,44025
1000	1,56849	1,42305
1500	1,52932	1,32812
2000	1,43932	1,2985
2500	1,41628	1,18836
3000	1,40806	1,2214

График приведенной зависимости для  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  представлен на рис. 1 для наглядности. Следует отметить, что величина  $I_D/I_G$  для дозы  $3000\text{ мкКл/см}^2$  на 40% меньше, чем для необлученной поверхности.

График зависимости соотношения  $I_D/I_G$  от дозы предварительного облучения для сапфира приведен на рис. 2. Данная зависимость представляет собой вогнутую кривую с минимумом в точке, соответствующей дозе  $1500\text{ мкКл/см}^2$ .

На рис. 3, 4 приведены графические изображения распределения величины  $I_D/I_G$  в зависимости от дозы облучения нитрида алюминия и ситалла, соответственно. Видно, что данное распределение представляет собой практически случайный разброс величин.

Итак, в случае использования подложек из AlN и ситалла зависимости качества осажденной на них ГПП от дозы предварительного облучения

не обнаружено. В то время как для оксида кремния оно заметно улучшается с увеличением дозы экспонирования на протяжении всего исследованного интервала. Подобная закономерность наблю-

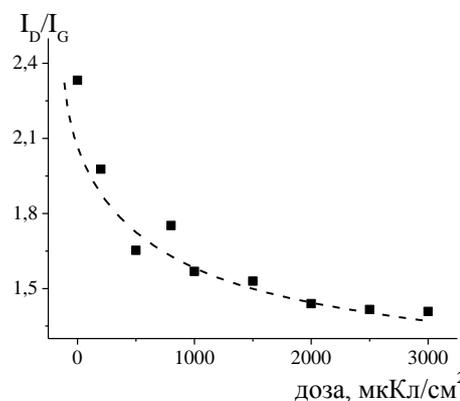


Рис. 1. Зависимость величины  $I_D/I_G$  от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$   
Fig. 1. The dependence of  $I_D/I_G$  on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate

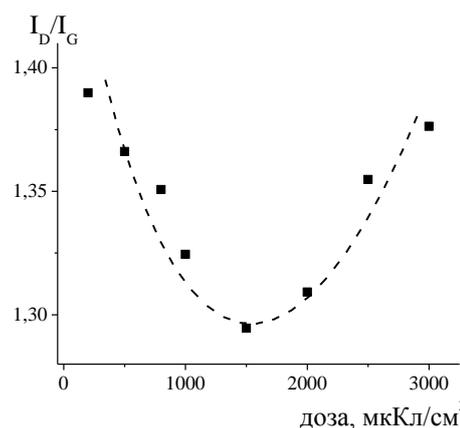


Рис. 2. Зависимость величины  $I_D/I_G$  от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на сапфире  
Fig. 2. The dependence of  $I_D/I_G$  on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on sapphire substrate

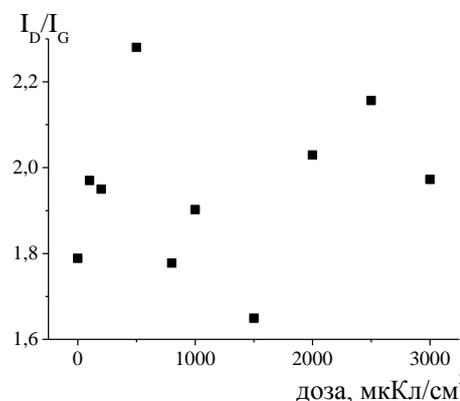


Рис. 3. Зависимость величины  $I_D/I_G$  от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на AlN  
Fig. 3. The dependence of  $I_D/I_G$  on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on AlN substrate

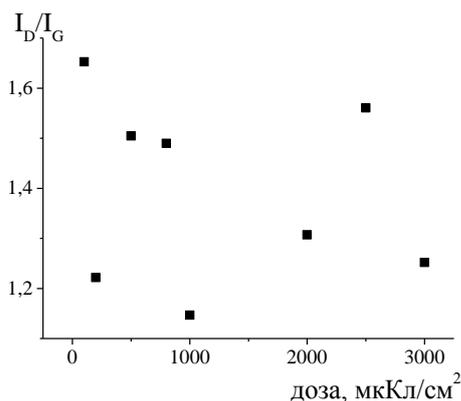


Рис. 4. Зависимость величины  $I_D/I_G$  от дозы предварительного облучения ЭЛ для углеродных пленок, осажденных на ситалле  
Fig. 4. The dependence of  $I_D/I_G$  on the dose of e-beam preliminary irradiation for carbon films deposited on the glass ceramics substrate

дается и на сапфире, но только вплоть до дозы, равной  $1500 \text{ мкКл/см}^2$ . При дальнейшем увеличении дозы свойства ГПП возвращаются к параметрам, характерным для пленки, выращенной на необлученной поверхности. Таким образом, показано, что с помощью облучения поверхности подложки различными дозами можно контролировать качество получаемых на них пленок.

Мы предполагаем, что зарядка поверхности влияет на скорость осаждения пленок за счет того, что во время синтеза молекулы прекурсора ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) притягиваются полем аккумулярированного в поверхности заряда. Различия в природе влияния дозы предварительного облучения на качество растущей пленки для различных подложек могут быть связаны с гладкостью облучаемых по-

верхностей. А именно, нитрид алюминия и ситалл имеют шероховатости, заметные в оптический микроскоп. В то время как остальные подложки имеют намного более гладкую поверхность. Высота неровностей на поверхности сапфира составляет величину  $0,09 \text{ нм}$ , на поверхности  $\text{SiO}_2$  –  $0,13 \text{ нм}$ . По-видимому, шероховатость поверхности в случае AlN и ситалла имеет большее влияние на скорость адсорбции молекул прекурсора, обуславливая ее случайный характер. К тому же аккумулярированный заряд может быть неравномерно распределен по неровной поверхности. Что касается сапфира – изменение характера зависимости при дозе, превышающей величину  $1500 \text{ мкКл/см}^2$ , может быть объяснено тем, что при увеличении дозы предварительного облучения практически идеальной поверхности, адсорбция прекурсора на заряженных участках становится слишком интенсивной, вследствие чего нарушается морфология получаемой пленки.

#### ВЫВОДЫ

Изучено влияние дозы предварительного облучения подложки ЭЛ на свойства осаждаемых пленок. Показано, что такое влияние носит неодинаковый характер для различных подложек. В случае оксида кремния качество полученных пленок улучшается с увеличением дозы предварительного экспонирования. Для сапфира улучшение качества наблюдается только вплоть до дозы равной  $1500 \text{ мкКл/см}^2$ . Тогда как в случае AlN и ситалла зависимости от дозы не наблюдается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang L., Shi Z., Wang Y., Yang R., Shi D., Zhang G. *Nano Res.* 2011. V. 4. N 3. P. 315-321. DOI: 10.1007/s12274-010-0086-5.
2. Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 4. P. 045305. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045305.
3. Sedlovets D., Red'kin A., Korepanov V., Trofimov O. *Inorg. Mat.* 2012. V. 48. N 1. P. 34-39.
4. Lippert G., Dabrowski J., Lemme M., Marcus C., Seifarth O., Lupina G. *Phys. status solidi (b)*. 2011. V. 248. N 11. P. 2619-2622. DOI: 10.1002/pssb.201100052.
5. Lin M.-Y., Su C.-F., Lee S.-C., Lin S.-Y. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 22. P. 223510. DOI: 10.1063/1.4883359.
6. Sun J., Lindvall N., Cole M.T., Wang T., Booth T.J., Boggild P., Teo K.B., Liu J., Yurgens A. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 4. P. 044103. DOI: 10.1063/1.3686135.
7. Chen J., Wen Y., Guo Y., Wu B., Huang L., Xue Y., Geng D., Wang D., Yu G., Liu Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 44. P. 17548-17551.
8. Sedlovets D., Redkin A., Korepanov V. *Appl. Sur. Sci.* 2013. V. 275. P. 278-281. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.116.

#### REFERENCES

1. Zhang L., Shi Z., Wang Y., Yang R., Shi D., Zhang G. *Nano Res.* 2011. V. 4. N 3. P. 315-321. DOI: 10.1007/s12274-010-0086-5.
2. Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 4. P. 045305. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045305.
3. Sedlovets D., Red'kin A., Korepanov V., Trofimov O. *Inorg. Mat.* 2012. V. 48. N 1. P. 34-39.
4. Lippert G., Dabrowski J., Lemme M., Marcus C., Seifarth O., Lupina G. *Phys. status solidi (b)*. 2011. V. 248. N 11. P. 2619-2622. DOI: 10.1002/pssb.201100052.
5. Lin M.-Y., Su C.-F., Lee S.-C., Lin S.-Y. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 22. P. 223510. DOI: 10.1063/1.4883359.
6. Sun J., Lindvall N., Cole M.T., Wang T., Booth T.J., Boggild P., Teo K.B., Liu J., Yurgens A. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 4. P. 044103. DOI: 10.1063/1.3686135.
7. Chen J., Wen Y., Guo Y., Wu B., Huang L., Xue Y., Geng D., Wang D., Yu G., Liu Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 44. P. 17548-17551.
8. Sedlovets D., Redkin A., Korepanov V. *Appl. Sur. Sci.* 2013. V. 275. P. 278-281. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.116.

9. **Князев М.А., Седловец Д.М.** Тез. докл. XXVI Рос. конф. по электронной микроскопии. 2016. Т. 1. С. 366-367.
10. **Snow E., Grove A., Fitzgerald D.** *Proceedings of the IEEE*. 1967. V. 55. N 7. P. 1168-1185.
11. **Bai M., Pease F.** *J. Vac. Sci. & Tech. B*. 2004. V. 22. N 6. P. 2907-2911. DOI: 10.1116/1.1826062.
12. **Vallayer B., Blaise G., Treheux D.** *Rev. sci. instrum.* 1999. V. 70. N 7. P. 3102-3112. DOI: 10.1063/1.1149887.
13. **Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S., Knyazev M., Svintsov A., Tatarintsev A.C.** *Russian Microelectronics*. 2013. V. 42. N 2. P. 89-98.
14. **Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgoin J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B.** *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. N 11. P. 1538-1540. DOI: 10.1063/1.114485.
9. **Knyazev M.A., Sedlovets D.M.** Presentation of XXVI Russina Conf. on Electron Microscopy. 2016. V. 1. P. 366-367 (in Russian)
10. **Snow E., Grove A., Fitzgerald D.** *Proceedings of the IEEE*. 1967. V. 55. N 7. P. 1168-1185.
11. **Bai M., Pease F.** *J. Vac. Sci. & Tech. B*. 2004. V. 22. N 6. P. 2907-2911. DOI: 10.1116/1.1826062.
12. **Vallayer B., Blaise G., Treheux D.** *Rev. sci. instrum.* 1999. V. 70. N 7. P. 3102-3112. DOI: 10.1063/1.1149887.
13. **Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S., Knyazev M., Svintsov A., Tatarintsev A.C.** *Russian Microelectronics*. 2013. V. 42. N 2. P. 89-98.
14. **Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgoin J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B.** *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. N 11. P. 1538-1540. DOI: 10.1063/1.114485.

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 02.08.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 02.08.2016*

**Для цитирования:**

Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Озолин А.В. Получение алмазно-металлических композитов с помощью припоев, содержащих тугоплавкие наполнители. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 56–59.

**For citation:**

Sokolov E.G., Artemyev V.P., Ozolin A.V. Obtaining diamond-metal composites by means of brazes containing refractory fillers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 56–59.

УДК: 621.793.3: 549.211

**Е.Г. Соколов, В.П. Артемьев, А.В. Озолин**

Евгений Георгиевич Соколов (✉), Владимир Петрович Артемьев, Александр Витальевич Озолин  
Кафедра материаловедения и автосервиса, Кубанский государственный технологический университет,  
ул. Московская, 2, Краснодар, Российская Федерация, 2350072  
E-mail: e\_sokolov.07@mail.ru (✉), artemyev@kubstu.ru, ozolnml@yandex.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРИПОЕВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ**

*Исследовано взаимодействие припоев Sn-Cu-Co-W, содержащих порошки кобальта и вольфрама в качестве тугоплавких наполнителей, с синтетическими алмазами АС150. Установлено, что введение кобальтового порошка обеспечивает смачивание алмазов при пайке и их прочное закрепление в металлической связке композита.*

**Ключевые слова:** алмаз, пайка, композиционный материал, вольфрам, кобальт, карбиды

**E.G. Sokolov, V.P. Artemyev, A.V. Ozolin**

Evgeny G. Sokolov (✉), Vladimir P. Artemiev, Alexander V. Ozolin  
Department of Material Science and Car Service, Kuban State Technological University, Moskovskaya str., 2,  
Krasnodar, 350072, Russia  
E-mail: e\_sokolov.07@mail.ru (✉), artemyev@kubstu.ru, ozolnml@yandex.ru

**OBTAINING DIAMOND-METAL COMPOSITES BY MEANS OF BRAZES CONTAINING  
REFRACTORY FILLERS**

*The interaction of Sn-Cu-Co-W brazes containing cobalt and tungsten powder as refractory fillers with the synthetic diamonds AS150 is studied. It was found, that addition into braze the cobalt powder provides the wetting of diamonds at brazing and their strong fixation in metal matrix of composite.*

**Key words:** diamond, brazing, composite material, tungsten, cobalt, carbides

Алмазосодержащие композиты с металлической связкой находят применение в производстве алмазно-абразивных инструментов и для получения износостойких покрытий на стальных деталях. При изготовлении фасонных алмазно-абразивных инструментов и деталей существует проблема формирования алмазосодержащих слоев на сложных поверхностях, в том числе с радиусными элементами и острыми кромками.

В настоящее время алмазосодержащие покрытия на таких поверхностях формируют методом гальванического осаждения или пайкой твердыми припоями в вакууме. При гальваническом осаждении используют никелевые и хромовые связки. При вакуумной пайке в качестве связок в основном применяют сплавы на никелевой основе, содержащие добавки металлов, адгезионно-активных к алмазу, таких как Ti, V, Mn, Si, Zr, Cr [1, 2]. Связки, формирующиеся при гальваническом осаждении и вакуумной пайке, не всегда обладают достаточной стойкостью к абразивному износу. Кроме того, пайка твердыми припоями не позволяет получать алмазосодержащие покрытия на острых кромках инструментов и деталей и формировать многослойные алмазосодержащие покрытия. Пайка никелевыми припоями осуществляется при высоких температурах, составляющих около 1000 °С, что приводит к графитизации и карбидизации алмазов и ухудшению свойств алмазосодержащих композитов.

Проблема получения алмазосодержащих слоев на сложных фасонных поверхностях может быть решена при использовании композиционных припоев, содержащих металлические порошки тугоплавкого наполнителя и легкоплавкой матрицы [3]. Наличие легкоплавкой матрицы обеспечивает снижение температуры пайки. Тугоплавкий наполнитель повышает вязкость припоя, препятствует его стеканию с покрываемых поверхностей, что позволяет получать алмазосодержащие слои на инструментах и деталях сложной формы. Взаимная диффузия компонентов легкоплавкой матрицы и тугоплавкого наполнителя при пайке приводит к формированию металлической связки, состоящей из тугоплавких структурных составляющих. Влияние тугоплавких наполнителей на вязкость припоев, а также на твердость получаемых связок описано в работах [4, 5].

Цель настоящей работы – выбрать оптимальные компоненты припоя, обеспечивающие хорошее смачивание алмазов и прочное их закрепление в металлической связке.

С этой целью были проведены следующие исследования. Пастообразные смеси композиционных припоев и алмазов наносили слоем толщиной 2 мм на ролики диаметром 20 мм из стали Ст3. Припой содержал порошки технически чистых металлов в следующем соотношении, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 25-30 Co, 7-12 W. В смесь металлических порошков вводили синтетические алмазы AC150 с размером зерна 315-400 мкм из расчета получения 25%-ного их содержания по объему. В качестве связующего вещества в припой добавляли водный раствор поливинилового спирта в количестве 12% от массы металлических порошков. Образцы с нанесенной алмазосодержащей смесью высушивали и затем отжигали в вакууме при температуре 820 °С с выдержкой 40 мин.

Структуру полученных образцов исследовали с помощью оптического микроскопа AxioObserver.A1m (фирмы Carl Zeiss). Микрорентгено-спектральный анализ проводили с помощью ртутного электронного микроскопа EVO HD15 MA (Carl Zeiss). Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Discover (Bruker-AXS). Для оценки прочности закрепления алмазов в металлической связке изучали изломы алмазосодержащих слоев и проводили испытания путем шлифования поверхности образцов корундовым кругом.

На рис. 1 показаны участки внешней необработанной поверхности образца с кристаллами алмаза, находящимися в металлической связке, содержащей, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co, 7 W. Видно, что припой в жидком состоянии смачивал поверхность алмазов.

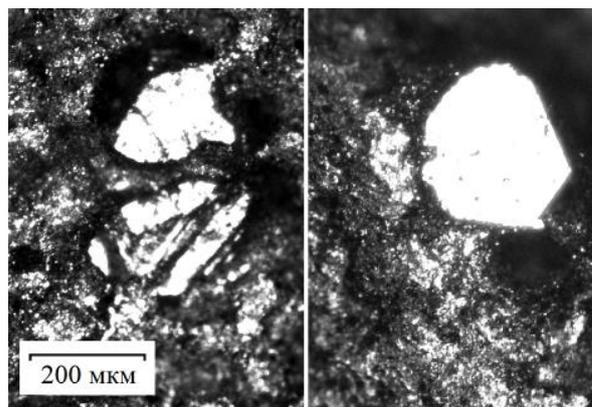


Рис. 1. Участки внешней поверхности образца с кристаллами алмаза, подвергнутыми смачиванию припоем Sn-Cu-Co-W (оптическое изображение,  $\times 50$ )

Fig. 1. Parts of the outer surface of the specimen with diamond crystals which were wetted by Sn-Cu-Co-W braze (optical image,  $\times 50$ )

Структура металлических связок, формирующихся из исследованных припоев, состоит из следующих составляющих: твердый раствор олова и кобальта в меди, содержащий, % (масс.): 16 Sn, 2 Co; интерметаллид  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , содержащий, % (масс.): 34 Sn, 2 Co; не растворившиеся частицы кобальтового и вольфрамового порошков. При этом частицы вольфрама сохраняют свою первоначальную форму и размеры и, по-видимому, не растворяются в легкоплавкой матрице при пайке.

Известно, что алмаз смачивают расплавы тех металлов, которые образуют с его поверхностью химические связи [6]. Компоненты рассматриваемых припоев взаимодействуют с алмазом следующим образом. Расплавы олова, меди и оловянной бронзы не образуют химических связей с алмазом и не смачивают его [7]. Вольфрам является активным карбидообразователем [6], однако при пайке он не растворялся в жидкой фазе, следовательно, не мог влиять на смачивание алмаза. Частицы вольфрама играли роль инертного наполнителя, повышающего вязкость композиционного припоя.

По данным микрорентгеноспектрального анализа кобальт присутствует во всем объеме металлической связки, за исключением частиц вольфрама. Это свидетельствует о растворении кобальта в легкоплавкой матрице при пайке. Согласно диаграмме состояния системы С–Со, кобальт может образовывать с углеродом метастабильные карбиды  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  [8]. Очевидно, смачивание алмазов происходило за счет наличия в расплаве кобальта.

Карбидные фазы на границе между металлической связкой и алмазами не обнаружены.

Прочность соединения алмазов с исследуемой связкой можно оценить по характеру излома алмазосодержащего слоя (рис. 2). На изломе видно, что алмазы хорошо охвачены металлической связкой за счет их смачивания в процессе пайки. Поры и другие дефекты на границе «припой – алмаз» не наблюдаются. Наличие остатков припоя на поверхности алмаза свидетельствует о высокой прочности связи на границе «припой – алмаз»:

разрушение происходило не только по поверхности раздела, но и по самой металлической связке.

О прочной связи алмазов со сплавом Sn-Cu-Co-W свидетельствуют также результаты шлифования поверхности образцов корундовым кругом. С образцов удаляли шлифованием слой толщиной 0,7 мм. При этом наиболее интенсивно изнашивалась металлическая связка, находящаяся между зёрнами алмаза. По мере износа выкрашивались алмазные зёрна, выступившие из поверхности связки на 0,3–0,4 их поперечного размера. Это свидетельствует о прочном закреплении алмазов в металлической связке.

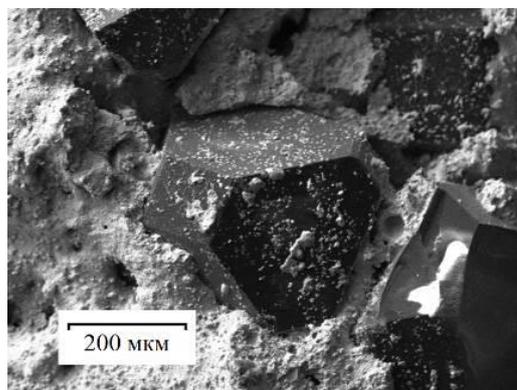


Рис. 2. Поверхность излома алмазосодержащего слоя со связкой, содержащей, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co, 7 W (электронное изображение)

Fig. 2. The fracture surface of diamond-containing layer with metal matrix containing, (% wt.): 20 of Sn, 43 of Cu, 30 of Co, 7 of W (electron image)

Прочная связь алмазов с металлической связкой, предположительно, объясняется тем, что на границе раздела «припой – алмаз» при пайке образуется наноразмерная прослойка карбида кобальта, не наблюдаемая с помощью использованных методов исследования.

Таким образом, введение кобальтового порошка в состав композиционного припоя обеспечивает хорошее смачивание алмазных зёрен при пайке и их прочное закрепление в формирующейся из припоя металлической связке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Trenker A., Seidemann H.** *Industrial Diamond Review*. 2002. V. 62. N 1. P. 49–51.
2. **Lee C.H., Ham J.O., Song M.S., Lee C.H.** *Materials transactions*. 2007. V. 48. N 4. P. 889–891.
3. **Соколов Е.Г., Козаченко А.Д.** Пат. № 2457935 (РФ). 2010. Способ получения абразивного инструмента из сверхтвёрдых материалов.

#### REFERENCES

1. **Trenker A., Seidemann H.** *Industrial Diamond Review*. 2002. V. 62. N 1. P. 49–51.
2. **Lee C.H., Ham J.O., Song M.S., Lee C.H.** *Materials transactions*. 2007. V. 48. N 4. P. 889–891.
3. **Sokolov E.G., Kozachenko A.D.** RF Patent N 2457935. 2010. Method of making abrasive tool from superhard materials.

4. **Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Козаченко А.Д.** *Технология металлов*. 2012. № 12. С. 35-37.
5. **Соколов Е.Г.** *Технология металлов*. 2015. № 6. С. 28-32.
6. **Rabinkin A., Shapiro A.E., Boretius M.** in: *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. P.160-193.
7. **Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф.** *Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов*. Киев: Наукова думка. 1977. 186 с.
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Т.1. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.
4. **Sokolov E.G., Artemyev V.P., Kozachenko A.D.** *Tekhnologiya Metallov*. 2012. N 12. P. 35-37 (in Russian).
5. **Sokolov E.G.** *Tekhnologiya Metallov*. 2015. N 6. P. 28-32 (in Russian).
6. **Rabinkin A., Shapiro A.E., Boretius M.** in: *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing. 2013. P. 160-193.
7. **Naidich Yu.V., Kolesnichenko G.A., Lavrinenko I.A., Motsak Ya.F.** *Brazing and Metallization of Ultra-Hard Tool Materials*. Kiev: Naukova Dumka. 1977. 186 p. (in Russian).
8. *Diagrams of Binary Metallic Systems*. / Ed. Lyakishev N.P. M.: Mashinostroyeniye. 1996. 992 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 19.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 19.07.2016*

**Для цитирования:**

Сенють В.Т., Жорник В.И., Парницкий А.М., Валькович И.В. Изучение структуры поликристаллов на основе алмазных микропорошков после модифицирования карбидообразующими элементами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 60–63.

**For citation:**

Senyut V.T., Zhornik V.I., Parnitsky A.M., Val'kovich I.V. Studying of polycrystals structure based on diamond micropowders after modifying by carbide-forming elements. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 60–63.

УДК 621.762:536.75

**В.Т. Сенють, В.И. Жорник, А.М. Парницкий, И.В. Валькович**

Владимир Тадеушевич Сенють (✉), Виктор Иванович Жорник, Александр Михайлович Парницкий, Игорь Владимирович Валькович

Лаборатория Наноструктурных и сверхтвердых материалов, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, Минск, Республика Беларусь, 220072

E-mail: vsenyut@tut.by (✉), zhornik@inmash.bas-net.by, europacorp@tut.by, valigvl@rambler.ru

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ  
МИКРОПОРОШКОВ ПОСЛЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ**

*Представлены результаты термобарической обработки микропорошков алмаза после их модифицирования кремнием, титаном и вольфрамом. После предварительного отжига в защитной атмосфере получены композиционные алмазные микропорошки алмаз – кремний, алмаз – титан и алмаз – вольфрам. В результате спекания в условиях высоких давлений и температур модифицированных алмазных микропорошков происходит образование карбидов тугоплавких соединений, способствующих спеканию алмазных зерен.*

**Ключевые слова:** микропорошки алмаза, поликристаллический сверхтвердый материал, модифицирование, высокие давления и температуры, спекание, карбиды

**V.T. Senyut, V.I. Zhornik, A.M. Parnitsky, I.V. Val'kovich**

Vladimir T. Senyut (✉), Victor I. Zhornik, Aleksandr M. Parnitskiy, Igor V. Val'kovich

Laboratory of Nanostructured and superhard materials, The Joint Institut of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus, Akademicheskaya st., 12, Minsk, Belarus, 220072

E-mail: vsenyut@tut.by (✉), zhornik@inmash.bas-net.by, europacorp@tut.by, valigvl@rambler.ru

**STUDYING OF POLYCRYSTALS STRUCTURE BASED ON DIAMOND MICROPOWDERS AFTER  
MODIFYING BY CARBIDE-FORMING ELEMENTS**

*Results of thermobaric processing of diamond micropowders after their modifying by silicon, titan and tungsten are presented. The composite diamond micropowders such as diamond – silicon, diamond – titan and diamond – tungsten are received after the preliminary annealing in the protective atmosphere. As a result of agglomeration of the modified diamond micropowders under the conditions of high pressures and temperatures the carbides formation of the refractory compounds promoting sintering of diamond grains takes place.*

**Key words:** diamond micropowders, polycrystalline super hard material, modification, high pressure and temperatures, sintering, carbides

## ВВЕДЕНИЕ

Традиционными методами получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе алмаза является как спекание алмазных микропорошков в условиях высоких давлений и температур без использования активирующих добавок, так и спекание в присутствии каталитически активных и тугоплавких металлов [1]. Данные методы получения алмазных поликристаллов реализуются, как правило, при сверхвысоких давлениях 7-12 ГПа, что существенно удорожает их производство.

Поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих добиться снижения давления спекания и, следовательно, себестоимости алмазных ПСТМ и улучшения их эксплуатационных характеристик, является сегодня одной из актуальных задач в области синтеза новых алмазных материалов. Исключение металлических примесей, катализирующих обратное превращение алмаз – графит, а также использование в качестве связующих компонентов микро- и нанопорошков тугоплавких соединений на основе карбидов, нитридов, боридов и др. позволяет активировать процесс спекания и существенно улучшить физико-механические характеристики синтезируемых алмазных композиционных и поликристаллических материалов [2].

Для прочного связывания зерен алмаза необходимо, чтобы связка имела хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Как показано в [3], смачивание алмаза наблюдается в том случае, если расплавленный металл интенсивно реагирует с углеродом и образует карбиды. Таким образом, в качестве связки при спекании алмазных поликристаллов могут быть использованы карбидообразующие элементы в чистом состоянии или в составе сплава, в котором присутствует некарбидообразующий элемент.

Кремний традиционно используется как активирующая спекание алмаза добавка: он обладает хорошей жидкотекучестью, в расплавленном состоянии интенсивно реагирует с углеродом с образованием тугоплавкого карбида, обладающего низким коэффициентом термического расширения и высокой твердостью [4]. Введение добавок кремния в шихту на основе порошков алмаза приводит к формированию карбида кремния в системе углерод – кремний при термобарической обработке, что будет способствовать спекаемости зерен сверхтвердых материалов при более низких давлениях. Карбидообразующие элементы титан и

вольфрам традиционно используют при получении алмазосодержащих композитов и поликристаллов для повышения удержания алмазов в матрице и улучшения спекаемости материала.

Для более равномерного распределения в шихте и лучшего взаимодействия с алмазами в процессе термобарической обработки реакционно-активные добавки целесообразно наносить непосредственно на алмазные зерна с формированием на них сплошного или островкового покрытия, что особенно актуально при получении микро- и наноструктурных алмазных ПСТМ.

В наших исследованиях формирование покрытия на алмазных порошках (модифицирование поверхности порошков) проводили путем их высокотемпературного отжига в защитной атмосфере с осаждением активирующих добавок из газовой фазы в ходе газотранспортных реакций [5].

Цель работы – изучение структурных особенностей ПСТМ на основе микропорошков алмаза после их предварительного газофазного модифицирования активирующими добавками (кремний, титан, вольфрам) и спекания в условиях высоких давлений 5,0-6,0 ГПа.

## ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов использовали микропорошки алмазов статического синтеза АСМ 1/0 и АСМ 14/10 производства ЗАИ ПО «Кристалл» (г. Гомель, Беларусь).

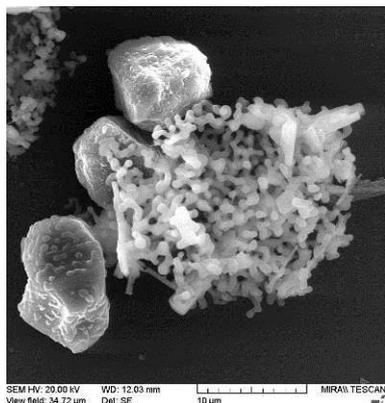
В ходе подготовки к термобарическому спеканию модифицирующий отжиг алмазных микропорошков с осаждением на их поверхность кремния проводили в защитной атмосфере в присутствии кремнийсодержащих соединений при температуре до 1223 К и изотермической выдержке до 3 ч. Для модифицирования порошков алмаза титаном осуществляли их отжиг в защитной атмосфере совместно с порошком дигидрида титана  $TiH_2$ . Температура модифицирования составила 1173 К при длительности процесса 2 ч. По аналогичной технологии в защитной атмосфере осуществляли процесс модифицирования порошков алмаза вольфрамом. Температура модифицирующего отжига составила 1173 К, время модифицирования – до 4 ч. Источником вольфрама служил порошок оксида вольфрама  $WO_3$ .

Термобарическую обработку алмазного порошка выполняли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 5,5-6,0 ГПа и температурах 1873-2273 К.

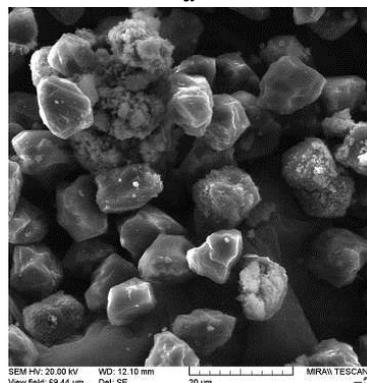
Исследование алмазного микропорошка после модифицирования, а также спеченных поликристаллов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгено-спектральным анализатором «INCA Energy 350». Изучение элементного состава порошков и поликристаллов осуществляли методом МРСА. Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы «Bruker» D8 ADVANCE в  $Cu-K\alpha$  излучении в автоматическом режиме съемки.

*Структурные исследования микропорошков алмаза после модифицирования*

Проведенный анализ морфологии модифицированных алмазных порошков показал, что кремний адсорбируется на поверхности алмазных зерен в виде частиц округлой (каплевидной) формы размерами 100-200 нм, которые в процессе роста объединяются в сплошную пленку, частично либо полностью покрывающую алмаз (рис. 1, а). Кроме того, в шихте образуются отдельные дендритные агломераты на основе частиц кремния размерами до 5 мкм, состоящие из кристаллитов размером 200-800 нм.



а



б

Рис.1. Морфология микропорошка алмаза ACM 14/10 после модифицирования Si (а), Ti (б)  
Fig. 1. The morphology of the diamond micropowder ACM 14/10 after modifying by Si (a), Ti (б)

Титан и вольфрам на поверхности алмазных зерен формируют покрытие на основе частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями. Высота образованных «островковых» областей составляет порядка 100 нм, их размер в продольном направлении в основном находится в пределах 100-600 нм (рис. 1, б). На значительной части алмазных зерен покрытие представляет собой «шубу», практически полностью покрывающую поверхность алмаза.

*Структурные исследования спеченных алмазных поликристаллов*

Последующее термобарическое спекание модифицированного кремнием алмазного микропорошка проводили при давлении 5,5 ГПа. В ходе исследования морфологии поверхности излома спеченных в оптимальных условиях алмазных поликристаллов микропор, а также инородных включений и локальных скоплений связки не обнаружено.

Спеченный материал характеризуется однородной структурой, при этом связка в виде прослоек кремния и карбида кремния субмикронных размеров равномерно распределена между алмазными зёрнами и имеет хорошую адгезию с поверхностями частиц алмаза. Однако полученный при данных параметрах термобарического спекания ПСТМ характеризуется повышенной хрупкостью, что возможно связано с недостаточным содержанием карбида кремния, образующегося в ходе химической реакции кремния с углеродом. Увеличение длительности изотермической выдержки и повышение температуры спекания при данном давлении с целью полного связывания кремния в карбид приводит к графитизации алмаза и снижению плотности материала.

Нами было сделано предположение, что повышение физико-механических характеристик поликристаллов в данном случае может быть достигнуто как за счет предварительного формирования на поверхности алмаза наноструктурного покрытия на основе карбида кремния, так и за счет увеличения содержания кремния на исходных алмазных микропорошках и, соответственно, карбида кремния SiC в спеченном материале.

Термобарическую обработку модифицированных титаном и вольфрамом микропорошков алмаза ACM 14/10 и ACM 1/0 проводили при следующих условиях: порошок ACM 14/10 спекали под давлением 5 ГПа, а более дисперсный порошок ACM 1/0 – под давлением 6 ГПа. Плотность полученных ПСТМ в зависимости от температуры спекания находится в пределах 3,4-3,5 г/см<sup>3</sup>. Рент-

геноструктурные исследования образцов на основе микропорошков алмаза после модифицирования титаном показали присутствие в них карбида и оксида титана. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) алмаза в спеченном материале составляет порядка 50 нм, а ОКР карбида (TiC) и оксида (TiO<sub>2</sub>) титана находятся в пределах 100-

120 нм. В случае использования алмазных микропорошков, модифицированных вольфрамом, в поликристаллах на их основе отмечено присутствие наноструктурного карбида вольфрама WC (рис. 2).

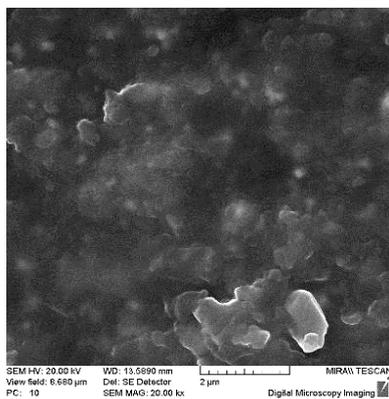
Важно отметить, что в диапазоне давлений и температур, в котором осуществляли спекание модифицированных титаном и вольфрамом алмазных микропорошков, не происходит заметной графитизации алмаза (на рентгенограмме фиксируются только «следы» графита), что способствует формированию материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Модифицирование микропорошков алмаза позволяет проводить их термобарическое спекание при более «мягких» условиях и увеличить за счет этого линейные размеры спекаемых ПСТМ. Полученные алмазные поликристаллы перспективны для использования в лезвийном инструменте для чистовой обработки твердых сплавов, керамики, других труднообрабатываемых материалов.

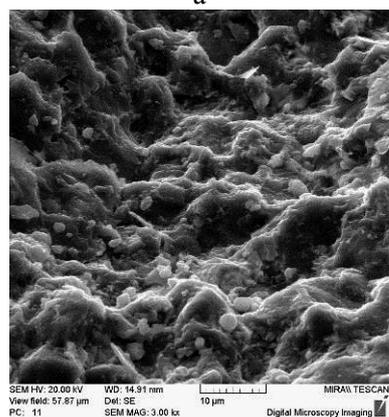
#### ВЫВОДЫ

В результате модифицирования кремнием на поверхности алмазных зерен микропорошков АСМ происходит образование покрытия островкового типа, состоящего из частиц кремния каплевидной формы размером 100-200 нм. Титан и вольфрам осаждаются в виде частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями; их размер в основном находится в пределах 100-600 нм, а толщина составляет порядка 100 нм. Покрытие на основе титана и вольфрама на большей части зерен АСМ представляет собой «шубу», полностью покрывающую поверхность алмаза.

При термобарическом спекании модифицированных алмазных микропорошков происходит формирование тугоплавких соединений на основе кремния, титана и вольфрама, способствующих спеканию алмазных зерен.



а



б

Рис. 2. Микроструктура спеченных алмазных поликристаллов на основе синтетических алмазных микропорошков: АСМ 1/0 после модифицирования Ti (а); АСМ 14/10 после модифицирования W (б)

Fig. 2. The microstructure of the sintered diamond polycrystals on the basis of synthetic diamond micropowders: АСМ 1/0 after modifying by Ti (а); АСМ 14/10 after modifying by W (б)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шульженко А.А., Клименко С.А. *Инструментальный свет*. 1999. № 4. С. 14–16.
2. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Новикова Н.В. М.: Машиностроение. 2005. 555 с.
3. Шульженко А.А., Воронин Г.А., Осипов А.С. Патент РФ № 1729086.
4. Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б., Фомихина И.В., Жук А.Е. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2005. № 5. С. 8–14.
5. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. / П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Ильющенко, В.Т. Сеньют, А.И. Комаров, А.П. Корженевский, А.В. Ивахник. Минск: Бел. Наука. 2013. 381с.

#### REFERENCES

1. Shul'zhenko A.A., Klimenko S.A. *Instrumentalny svet*. 1999. N 4. P. 14 – 16 (in Russian).
2. Instrument from super hard materials. / Ed. N.V. Novikov. M.: Mashinostroenie. 2005. 555 p. (in Russian).
3. Shul'zhenko A.A., Voronin G.A., Osipov A.S. RF Patent № 1729086. (in Russian).
4. Kovalevsky V.N., Gordeev S.K., Korchagina S.B., Fomikhina I.V., Zhuk A.E. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2005.N 5. P. 8–14 (in Russian).
5. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application / P.A. Vityaz, V.I. Zhornik, A.F. Il'yushchenko, V.T. Senyut, A.I. Komarov, A. P. Korzhenevsky, A.V. Ivakhnik. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2013. 381 p. (in Russian).

**Для цитирования:**

Тетерук Д.В., Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Корнилов Н.В., Лупарев Н.В., Кириченко А.Н. Подавление синтеза алмаза на торцевой поверхности подложки в процессе газофазного осаждения. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 64–68.

**For citation:**

Teteruk D.V., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Kornilov N.V., Luparev N.V., Kirichenko A.N. Suppression of CVD diamond growth on side face of substrate in process of gas-phase precipitation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 64–68.

УДК 548.55

**Д.В. Тетерук, В.С. Бормашов, С.А. Тарелкин, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, А.Н. Кириченко**

Дмитрий Владимирович Тетерук (✉), Николай Владимирович Корнилов

Лаборатория газофазного осаждения алмаза, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: teterukd@gmail.com (✉), nvkor@bk.ru

Виталий Сергеевич Бормашов, Сергей Александрович Тарелкин, Николай Викторович Лупарев

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: bormashov@bk.ru, sergey.tarelkin@gmail.com, luparev@gmail.com

Алексей Николаевич Кириченко

Лаборатория спектральных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: akir73@mail.ru

**ПОДАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА НА ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ  
В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

*В процессе газофазного осаждения алмаз растет на всех поверхностях подложки, в том числе и на торцевых. Однако, осаждение алмаза на торцевых поверхностях может быть нежелательным для некоторых процессов и технологий. Нами предложен и реализован метод подавления роста алмаза на торцевых поверхностях с помощью кремниевых колодцев. Определены оптимальные геометрические размеры колодцев. Проведены исследования структурного качества получаемых алмазных пленок.*

**Ключевые слова:** алмаз, газофазное осаждение алмаза, подавление роста алмаза

**D.V. Teteruk, V.S. Bormashov, S.A. Tarelkin, N.V. Kornilov, N.V. Luparev, A.N. Kirichenko**

Dmitry V. Teteruk (✉), Nikolay V. Kornilov

Laboratory of CVD Diamond Growth, Federal State Budgetary Institution "Technological institute for superhard and novel carbon materials", Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Moscow, Russia

E-mail: teterukd@gmail.com (✉), nvkor@bk.ru

Vitaly S. Bormashov, Sergey A. Tarelkin, Nikolay V. Luparev

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Federal State Budgetary Institution "Technological institute for superhard and novel carbon materials", Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Moscow, Russia

E-mail: bormashov@bk.ru, sergey.tarelkin@gmail.com, luparev@gmail.com

Alexey N. Kirichenko

Laboratory of Spectral Research, Federal State Budgetary Institution "Technological institute for superhard and novel carbon materials", Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Moscow, Russia

E-mail: akir73@mail.ru

### SUPPRESSION OF CVD DIAMOND GROWTH ON SIDE FACE OF SUBSTRATE IN PROCESS OF GAS-PHASE PRECIPITATION

*CVD diamond grows on the all surfaces of the substrate, including the side faces. However, the diamond layer on side faces may be undesirable. We proposed and developed the method to suppress the CVD diamond growth on the side faces using silicon wells. The optimal geometric dimensions of the wells were determined. The studies of the structural quality of the CVD diamond films were carried out.*

**Key words:** diamond, CVD diamond, diamond growth suppression

Алмаз, выращенный методом газозафазного осаждения (CVD алмаз), представляет большой интерес в современной технике, так как имеет уникальные свойства, недостижимые иными методами синтеза алмаза. Использование данного метода осаждения алмаза позволяет получать уникальные материалы, как например монокристалл алмаза, состоящий из нескольких слоев алмаза с различным примесным составом (концентрацией и типом примеси). Сочетая различные свойства, можно получать диодные и транзисторные структуры на основе алмаза [1, 5]. Основное применение такие многослойные структуры на данный момент получили в электронике. Однако, существенной трудностью в процессе осаждения алмаза из газовой фазы является тот факт, что наращиваемый слой осаждается на всех доступных поверхностях, то есть не только на верхней поверхности алмаза, но и на торцах (рис. 1).

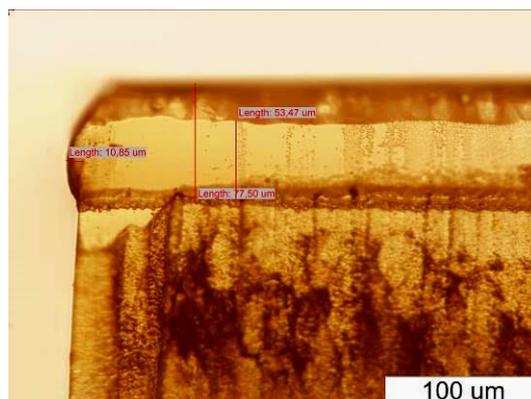


Рис. 1. Подложка с CVD алмазом и паразитным слоем на торцах

Fig. 1. The substrate with the CVD diamond layer and the undesirable layer on the face

Данный эффект существенно усложняет работу с пленками. В настоящий момент стоит задача обработки технологии отщепления CVD слоя алма-

за (рис. 2) с тонким слоем подложки, что достигается путем предварительного облучения ускоренными ионами легких элементов для создания под поверхностью заглубленного нарушенного  $sp^2$ -слоя [2, 3]. В случае образования CVD алмаза на торцах подложки, графитизированный слой оказывается изолирован внутри алмаза, и начать процесс отщепления путем жидкостного электрохимического травления [4] невозможно, так как для этого графитизированный слой должен выходить на торец образца для обеспечения электрического транспорта.

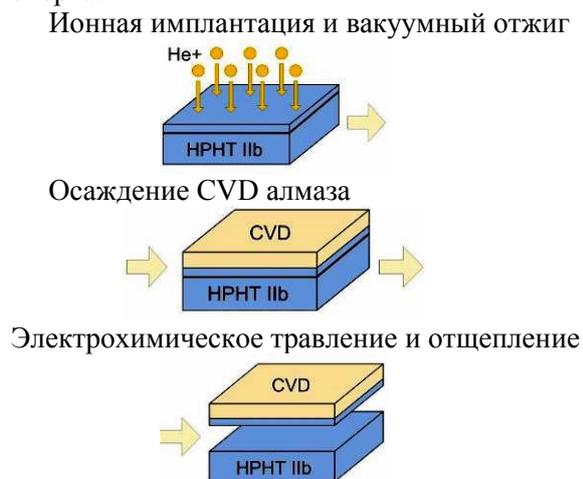


Рис. 2. Схема процесса отщепления алмазного CVD слоя  
Fig. 2. The diamond CVD layer cleavage process

Основной причиной возникновения паразитного слоя на торцах образца является то, что периметр образца имеет острую грань, которая становится концентратором электромагнитного поля. Из-за чего плазма как будто «садится» по периметру образца. И плотность плазмы на этих поверхностях становится выше, чем на остальной поверхности. По этой причине на ребрах и торцах образца идет более интенсивное осаждение алмаза, чем в середине подложки.

Самым простым способом решения данной проблемы является обрезка (профилирование) образцов после их осаждения. Однако, очевидно, что при таком методе теряется полезная площадь образца. А использовать такой образец многократно становится невозможно, так как после 2-3 процессов профилирования его площадь уменьшится примерно в 2 раза.

В качестве решения данной проблемы был предложен метод осаждения алмаза из газовой фазы в специальном колодце (рис. 3).

В случае использования колодца, плазма «садится» на грани колодца. Вследствие чего кон-

центраторами поля становятся именно ребра колодца. Таким образом, ребра образца остаются изолированными от сильного поля, в результате на них не растет паразитный слой алмаза, а наоборот, образуется явная граница между подложкой и выросшим CVD слоем, заметная в оптический микроскоп (рис. 4).

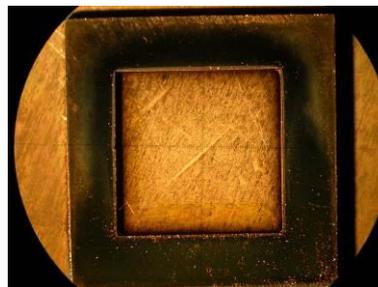


Рис. 3. Подложка с CVD алмазом в колодце  
Fig. 3. The substrate with the CVD diamond layer in the well

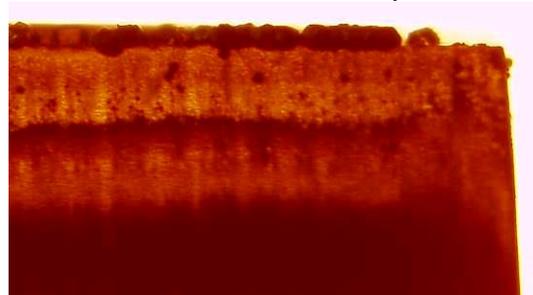


Рис. 4. Подложка с CVD слоем, выращенным с применением колодца  
Fig. 4. The substrate with the CVD diamond layer grown with the well application

С целью выявления оптимальных размеров колодца был проведен ряд экспериментов. Наружный размер колодца не имеет никакого влияния на протекающий процесс. Оставшимися параметрами являются:

- величина зазора между колодцем и образцом,
- разница толщин колодца и образца.

Было выявлено, что при величине зазора между колодцем и образцом более 30 мкм, в процессе CVD роста образец смещается к одному из углов колодца, вследствие чего с противоположной стороны зазор становится слишком большой. В результате с этой стороны вырастает паразитный слой (рис. 1). При этом для достижения наилучшего результата толщина колодца должна превышать толщину образца приблизительно на 200 мкм. При разнице более 200 мкм образцы в процессе CVD роста сложнее нагреть до требуемой температуры, а при разнице менее 200 мкм теряется смысл использования колодца, так как плазма начинает доставать до краев образца.

Наиболее подходящим материалом для изготовления описанных колодцев является молибден. Из него, как правило, выполнены детали подложкодержателя CVD реакторов. Однако толщины подложек традиционно составляют 300-500 мкм. Следовательно, молибден должен иметь толщину 500-700 мкм, а при такой толщине он поставляется в виде прокатанной фольги, скрученной в рулоны. А значит, получить из такого материала плоский колодец, особенно с габаритными размерами не превышающими 8-10 мм, слишком сложно. В случае же неплоской поверхности колодца, последний будет иметь плохой контакт с подложкодержателем, и, как следствие, перегреваться. Из этих соображений в качестве материала колодцев был выбран кремний. Он имеет идеально плоскую поверхность, легко обрабатывается лазером, а также не растрескивается при нагревах до высоких температур.

Применение данной методики позволяет избавиться от нежелательного слоя алмаза на торцах образца, что позволяет значительно упростить процесс создания тонкопленочных алмазных структур, а также позволяет провести работы по созданию монокристаллических CVD слоев большой площади [6, 7].

После успешных экспериментов по осаждению CVD алмаза в колодце и его последующему отщеплению, было решено проверить влияние кремния на структуру осаждаемого алмаза. Кремний находится в контакте с плазмой, которая вызывает его травление, из чего было сделано предположение, что из-за близости кремниевого колодца с образцом атомы кремния, образованные в результате травления, могут встраиваться в структуру растущего алмазного слоя.

Для исследования качества выращенных пленок были проведены оптические исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и спектров люминесценции. Исследования были проведены с помощью автоматизированной системы для исследования с конфокальным Рамановским микроскопом Renishaw inVia. Для обеспечения локальности и отделения влияния подложки исследования были проведены на полированном торце образца. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм, латеральный размер области анализа 1 мкм.

Положение ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ) и ширина на высоте ( $3 \text{ см}^{-1}$ ) основной алмазной линии в КРС спектре свидетельствует о высоком структурном качестве и отсутствии сильных напряжений в объеме выращенных пленок. В спектре люминесцен-

ции ярко выражен пик 738 нм. (рис. 5). Данный пик характерен для центра кремний-вакансия (SiV) [8] и свидетельствует о существенном захвате материала колодца в процессе роста алмазной пленки.

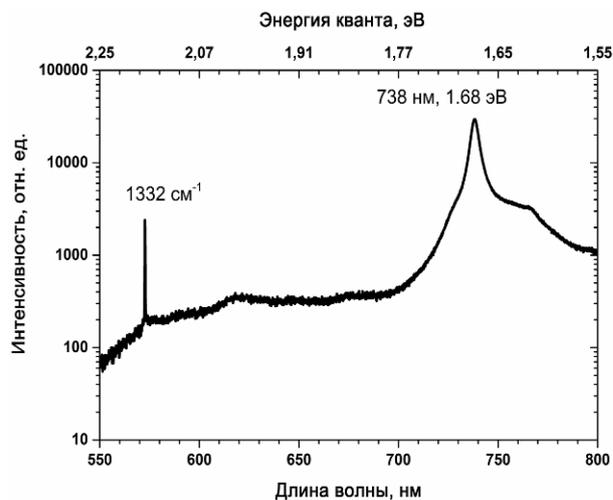


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния света образца  
Fig. 5. The Raman spectrum of the sample

Были проведены исследования зависимости интенсивности люминесценции центра от глубины под поверхностью пленки (рис. 6). Исследования показывают, что максимальная интенсивность линии наблюдается на глубине 29 мкм, соответствующей области начала роста пленки (т.е. на интерфейсе подложка – пленка). Нулевая интенсивность на больших глубинах подтверждает отсутствие кремния в алмазной подложке. Интенсивность линии 738 нм в объеме CVD пленки (0-20 мкм под поверхностью) постоянна и в 10 раз ниже, чем в области начала роста. Предположительно, травление кремниевого колодца происходит только на начальном этапе роста пленки и приводит к высокой концентрации захватываемого кремния. Затем большая часть поверхности колодца покрывается поликристаллической алмазной пленкой, препятствующей распылению кремния. Вероятно, травление кремниевого колодца остается возможным на гранях колодца. Таким образом, концентрация кремния в объеме растущей пленки значительно снижается.

С целью исключения возможности встраивания атомов кремния в структуру растущего алмаза было предложено использовать кремниевые колодцы многократно. При повторном использовании колодца исключена возможность травления кремния, так как колодец после предшествующего CVD процесса покрыт слоем поликристаллического алмаза.

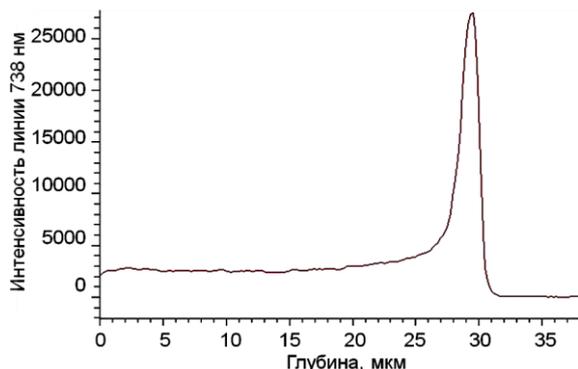


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции линии SiV (738 нм) от глубины под поверхностью пленки  
Fig. 6. The dependence of luminescence intensity of SiV line (738 nm) on the depth under the film surface

В результате проведенной работы удалось отработать технологию роста алмазного CVD слоя, при которой не происходит осаждение алмаза на торцах подложки. Данная технология разрабатывалась в рамках усовершенствования процесса отщепления нарощенного алмазного CVD слоя. Применение колодцев позволяет исключить такие дополнительные операции как профилирование образца, которые к тому же приводили к уменьшению площади дорогостоящей алмазной подложки и невозможности ее использования более 3 раз.

Работа выполнена в рамках соглашения №14.580.21.0003 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58015X0003) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. **Blank V.D., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Terentiev S.A., Volkov A.P.** Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes. *Diamond and Related Materials*. 2015. 57. P. 32–36. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.01.005.
2. **Gippius A.A., Khmel'nitskiy R.A., Dravin V.A., Khomich A.V.** Diamond–graphite transformation induced by light ions implantation. *Diamond and Related Materials*. 2003. N 3-7 (12). P. 538–541. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00291-1.
3. **Khomich A.V., Khmel'nitskiy R.A., Dravin V.A., Gippius A.A., Zavedeev E.V., Vlasov I.I.** Radiation damage in diamonds subjected to helium implantation. *Physics of the Solid State*. 2007. N 9 (49). P. 1661–1665. DOI: 10.1134/S1063783407090107.
4. **Marchywka M., Pehrsson P.E., Vestyck D.J. Jr., Moses D.** Low energy ion implantation and electrochemical separation of diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1993. N 25 (63). P. 3521. DOI: 10.1063/1.110089.
5. **Tarelkin S.A., Bormashov V.S., Buga S.G., Volkov A.P., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Golovanov A.V., Blank V.D.** Power diamond vertical Schottky barrier diode with 10 A forward current. *Physica status solidi (a)*. 2015. N 11 (212). P. 2621. DOI: 10.1002/pssa.201532213.
6. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Umezawa H., Shikata S., Fujimori N.** Fabrication of 1 Inch Mosaic Crystal Diamond Wafers. *Appl. Phys. Exp.* 2010. N 5 (3). P. 051301. DOI: 10.1143/APEX.3.051301.
7. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Tsubouchi N., Shikata S.-I.** Uniform growth and repeatable fabrication of inch-sized wafers of a single-crystal diamond. *Diamond and Related Materials*. 2013. 33. P. 27–31. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.12.012.
8. **Feng T., Schwartz B.D.** Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited diamond films. *AIP J. Appl. Phys.* 1993. 73. P. 1415–1425. DOI: 10.1063/1.353239.

Поступила в редакцию 21.06.2016

Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016

Accepted 01.08.2016

**Для цитирования:**

Шульженко А.А., Яворска Л., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Романко Л.А. Электропроводящий поликристаллический сверхтвердый материал на основе алмаза и n-слойных графенов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 69–74.

**For citation:**

Shul'zhenko A.A., Jaworska L., Sokolov A.N., Gargin V.G., Romanko L.A. Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 69–74.

УДК 544.65 : 539.233

**А.А. Шульженко, Л. Яворска, А.Н. Соколов, В.Г. Гаргин, Л.А. Романко**

Александр Александрович Шульженко, Александр Николаевич Соколов (✉),  
Владислав Герасимович Гаргин

Отдел создания сверхтвердых материалов при высоких давлениях, Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, Украина, 04074  
E-mail: shulzhenko35@mail.ru, kybor@ism.kiev.ua (✉)

Луцина Яворска

Центр материаловедения и технологии спекания, Институт передовых технологий обработки, ул. Вроцлавская, 37А, Краков, Польша, 30-011  
E-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

Людмила Алексеевна Романко

Отдел физических и химических основ формирования сверхтвердых и наноструктурных материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, Украина, 04074  
E-mail: ludmila.romanko@gmail.com

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СВЕРХТВЕРДЫЙ МАТЕРИАЛ  
НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И n-СЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ**

*Исследованы электрофизические свойства сверхтвердого электропроводящего поликристаллического материала на основе алмаза и n-слойных графенов, полученного в условиях высоких давлений и температур. Установлено, что увеличение содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому снижению удельного электросопротивления. При этом твердость полученных образцов незначительно уступает твердости алмазных поликристаллов, полученных без добавки графена.*

**Ключевые слова:** алмаз, графен, высокое давление, поликристалл, электропроводность

**A.A. Shul'zhenko, L. Jaworska, A.N. Sokolov, V.G. Gargin, L.A. Romanko**

Alexandr A. Shul'zhenko, Alexandr N. Sokolov (✉), Vladislav G. Gargin

Department of High Pressure Creation of Superhard Materials, V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Avtozavodskaya str., 2, Kyiv, 04074, Ukraine

E-mail: shulzhenko35@mail.ru, kybor@ism.kiev.ua (✉)

Lucyna Jaworska

Center for Materials Science and Sintering Technology, Institute of Advanced Manufacturing Technology, Wrocławska str., 37A, Kraków, 30-011, Poland

E-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

Ludmila A. Romanko

Department of Physical and Chemical Bases of Formation of Superhard and Nanostructural Materials, V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Avtozavodskaya str., 2, Kyiv, 04074, Ukraine

E-mail: ludmila.romanko@gmail.com

### **ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYCRYSTALLINE SUPER HARD MATERIAL BASED ON DIAMOND AND n-LAYER GRAPHENES**

*The electrical and physical properties of the electrically conductive super hard material on the basis of polycrystalline diamond and n-layered graphenes obtained at high pressures and temperatures were studied. It was established that the increase in graphene in a polycrystalline diamond compact leads to a sharp decrease in resistance. Wherein the hardness of the samples is slightly inferior to the hardness of diamond poly crystals obtained without the use of graphene.*

**Key words:** diamond, graphene, high pressure, poly crystal, conductivity

Алмаз, сочетающий в себе уникальные физические свойства, и прежде всего, наивысшую среди существующих в природе веществ твердость и высокую теплопроводность, находит широкое применение в современных технологиях. С точки зрения электрических свойств чистый алмаз представляет собой изолятор, и это ограничивает области его применения.

Как известно, преодолевается это ограничение путем легирования алмаза донорной или акцепторной примесью (например, бором, фосфором) в достаточной концентрации, что приводит к получению проводящего материала [1, 2]. В случае легирования бором, он, имея отрицательную энергию деформации решетки, легко встраивается в кристаллическую решетку алмаза, при этом практический диапазон концентраций бора в решетке ограничен только фактором разрушения

кристаллической структуры алмаза при образовании в нем слишком большого количества дефектов. Эта особенность легирования бором позволила экспериментально получить монокристаллы алмаза с металлическим типом проводимости [2], а также сверхпроводящий поликристаллический алмаз [3]. Следует, однако, отметить, что получение объемно-легированных кристаллов алмаза с высокой электропроводностью является технологически сложной задачей. Осуществление синтеза, как правило, требует применения нетрадиционных растворителей углерода (магния [2], карбидов бора [3] или титана [4]), а также высоких технологических параметров синтеза (давление выше 7,0 ГПа и температура выше 2000 К). Необходимость использования нетрадиционных растворителей вызвана тем, что обычно применяемые для синтеза растворители углерода из группы железа

не позволяют выращивать кристаллы алмаза с нужным уровнем легирования. В экспериментах по получению алмаза с высокой проводимостью в качестве источника углерода использовали графит [1, 3], углеводороды [5] или фуллерены [4].

Наряду с синтезом алмаза получить материал с высокой электропроводностью можно в результате спекания при высоких давлениях и температурах алмазных порошков с соответствующими физическими характеристиками.

Относительно высокие значения электропроводности достигаются в результате спекания алмазных порошков, полученных с использованием нетрадиционных растворителей углерода [6], или за счет создания в каркасе поликристалла проводящих каналов, благодаря наличию в исходных порошках для спекания примесей, количество и фазовый состав которых может быть существенным [7].

Одним из перспективных путей модифицирования свойств алмазных поликристаллических композиционных материалов, позволяющих существенно расширить область их применения, является введение в структуру материала небольшого количества наноразмерной электропроводящей фазы.

Благодаря своим уникальным свойствам, графены различного строения (монослойные и n-слойные, где  $n = 1-20$ ) и размеров (от микронных до нанодиапазона) с недавнего времени становятся одними из самых привлекательных материалов в качестве вторичной фазы в алмазных поликристаллических композиционных материалах. В этом случае обеспечивается создание на зернах композита тонких графеновых покрытий с высокой электро- и теплопроводностью, при этом при определенных условиях графен может выполнять также функцию армирующей добавки, значительно улучшающей механические свойства материала.

Цель настоящей работы – исследование электрофизических свойств электропроводящего поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и n-слойных графенов.

В качестве исходных материалов использовали микропорошки синтетического алмаза марки АСМ зернистости 40/28 и порошок графена марки Gn(4) производства фирмы «Cheap Tubes Inc.», США. Частицы графена состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку из менее чем четырех слоев графена толщиной 3 нм, удельная поверхность составляет 700-2000 м<sup>2</sup>/г [8].

Зернистость алмазного порошка для спекания была выбрана, исходя из следующих сооб-

ражений. Ранее [7, 9] было показано, что при использовании для спекания субмикронных диэлектрических алмазных порошков как динамического, так и статического синтеза, удельное электро-сопротивление спеченных алмазных поликристаллов достаточно низкое (0,3-5,2 Ом·см). Однако, при этом их физико-механические характеристики (прочность, твердость, износостойкость) чаще всего являются неудовлетворительными. На основании большого объема экспериментальных исследований [10] установлено, что исходным сырьем для получения алмазных поликристаллов с оптимальным сочетанием физико-механических и электрофизических свойств необходимо использовать порошки с размерами зерен 30-60 мкм, чем был и определен выбор для эксперимента порошка алмаза АСМ 40/28.

На рис. 1 приведен спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4).

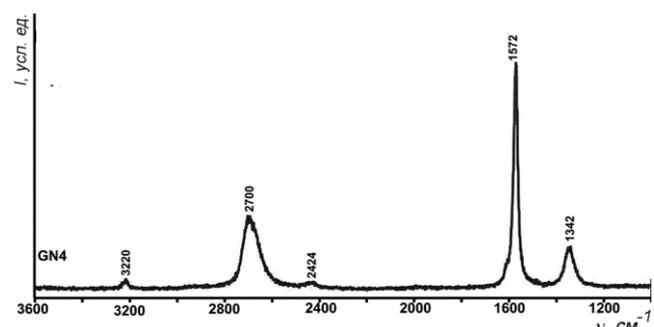


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4)

Fig. 1. Raman spectra of graphene sample of grade Gn (4)

На приведенном спектре исследуемого образца графена в области  $\sim 1572$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 1342$  см<sup>-1</sup> наблюдаются D и G-полосы, характерные для разупорядоченных графитоподобных структур с sp<sup>2</sup> конфигурацией химических связей. G-полоса обусловлена колебаниями валентных связей, в то время как дефектная D полоса связана со структурным разупорядочением. В приведенном спектре также регистрируется 2D полоса второго порядка ( $\sim 2700$  см<sup>-1</sup>), проявление которой обусловлено процессом двойного электрон-фононного резонанса. Дублетные характер и маленькая (по отношению к G-полосе) интенсивность данной полосы являются типичными для многослойного графена.

Исходная шихта для спекания была как однокомпонентной (порошок АСМ 40/28), так и двухкомпонентной, содержащей порошок АСМ 40/28 и 0,5 или 1,0% (по массе) графена.

Спекание при высоких давлениях проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «тороид» конструкции ИСМ НАН Украины с диаметром центрального углубления 30 мм. Шихту для спекания помещали в защитную оболочку из ниобиевой фольги для предотвращения влияния компонентов ячейки высокого давления на структуру и свойства получаемого алмазного поликристалла. Спекание шихты проводили при давлении 7,0 ГПа, температурах 1470-1970 К, продолжительность спекания составляла приблизительно 60 с.

Твердость полученных образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на индентор 5,0 Н. Размеры диагоналей отпечатка замеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении  $\times 800$ .

Методика измерения величины сопротивления полученных образцов электропроводящего поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза и n-слойных графенов основана на регистрации падения напряжения на образце в зависимости от величины тока, который проходит через образец.

В процессе измерения образец зажимается непосредственно между измерительными электродами, при этом измеряются объёмные характеристики образца. Для измерения сопротивления на образцы нанесли методом магнетронного распыления в вакууме электроды из меди (рис. 2).

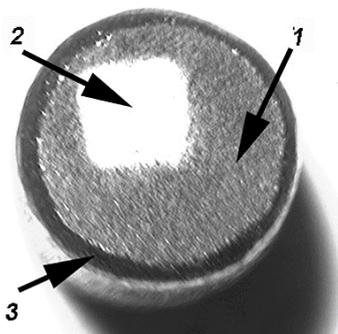


Рис. 2. Образец для измерения электросопротивления:  
1 – алмазный поликристалл; 2 – медный электродконтакт;  
3 – защитная оболочка из ниобиевой фольги

Fig. 2. The sample for measurement of electrical resistance:  
1 – polycrystalline diamond; 2 – copper electric contact;  
3 – containment shell from niobium foil

Величина сопротивления определялась на омическом участке вольтамперной характеристики (ВАХ). Для исключения влияния внешних воздействий, измерения температурной зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) проводились в малоинерционном вакуумном криостате ( $P \cong 10^{-3}$  Pa) в интервале температур 300-500 К в режиме стабилизации температуры. Стабилизация температуры осуществлялась с точностью  $\pm 1$  °С во всем температурном диапазоне. Для измерения тока использовался электрометр В7-49, позволяющий регистрировать токи  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А. Величина падения напряжения на образце измерялась при помощи нановольтметра NV-724 в интервале напряжений  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  В.

Результаты измерения твердости и электропроводности образцов приведены в таблице.

Таблица

Электросопротивление образцов с различным содержанием графена  
Table. The electrical resistance of samples with different contents of graphene

Содержание графена	Температура спекания, К	Удельное электро-сопротивление, Ом см	Твердость, HV0,5, ГПа	Примечание
0,5% (по массе)	1800	2,8±0,1	50	–
1,0% (по массе)	1800	0,76±0,01	47	–
–	1470	235	54	АКТМ
–	1470	$6,3 \cdot 10^3$	33	Без активирующих процесс спекания добавок
–	1970	$3,7 \cdot 10^{10}$	45	–«–

В таблице для сравнения приведены значения твердости и удельного электросопротивления алмазного композиционного поликристаллического материала (АКТМ) [11], а также алмазных поликристаллов, спеченных при разных температурах без добавки графена и активирующих процесс спекания добавок.

Из приведенных в таблице данных видим, что увеличение содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому (почти в 4 раза) снижению удельного электросопротивления. При этом твердость электропроводящих образцов поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза и n-слойных графенов незначительно уступает твердости АКТМ.

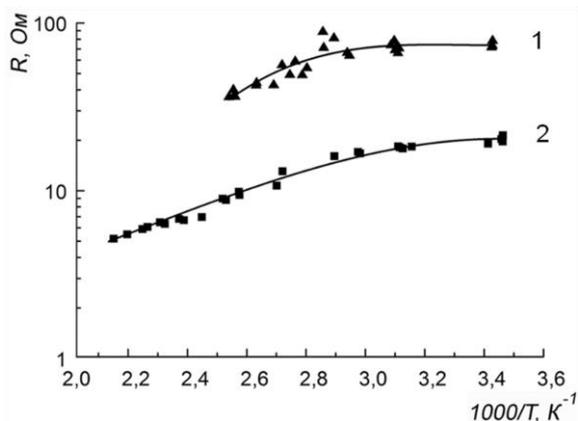


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления образцов поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза при содержании графена Gn(4) в шихте (по массе): 1 – 0,5 %; 2 – 1,0 %

Fig. 3. The temperature dependence of the electrical resistance of polycrystalline samples of super hard diamond-based material with graphene content Gn (4) in the mixture (by weight): 1 – 0.5%; 2 – 1.0%

Увеличение содержания графена более 1,0 % (по массе) в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому ухудшению его физико-механических свойств (твёрдости, прочности на

сжатие) за счет снижения прочности формируемых в процессе спекания межкристаллитных границ алмаз – алмаз.

Исследование температурной зависимости электросопротивления (рис. 3) показали, что с увеличением температуры сопротивление образцов уменьшается, что характерно для полупроводникового характера проводимости.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности использования многослойных графенов при получении электропроводящих алмазных поликристаллов.

Дальнейшее совершенствование технологии подготовки исходной шихты, включающей использование оптимальных фракций алмазных порошков, порошков многослойных графенов, а также оптимизацию параметров спекания (давление, температура, продолжительность) позволит получать сверхтвёрдые алмазные компакты с более высокими электрической проводимостью и физико-механическими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsay F.Y., Ananthanarayanan K.P., Gielisse P.J., Mitra S.S. *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. N 9. P. 3677–3682.
2. Вишнеvский А.С., Гонтарь А.Г., Торишvний В.И., Шульженко А.А. *ФТП*. 1981. Т. 15. № 6. С. 1145–1149;
3. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. *Nature*. 2004. V. 428. P. 542–545.
4. Shulzhenko A.A., Sokolov A.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Belyavina N.N., Tkach V.N. *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 10. P. 1114–1120.
5. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Zoteev A., Lebed' Yu., Thompson J.D., Bauer E.D., Stishov S.M. *Phys. Status Solidi B*. 2009. V. 246. N 3. P. 667–672.
6. Свирид Е.А., Романко Л.А., Бочечка А.А., Гаврилова В.С. Труды III Междунар. Самсоновская конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев: ИПМ НАН Украины. 2012. С. 106.
7. Dmitriev V.M., Terekhov A.V., Uvarov V.N., Shevchenko A.D., Cwik J., Shul'zhenko A.A., Sokolov A.N., Kondrashov D.S. *J. Superhard Mater.* 2011. V. 33. N 1. P. 29–33.
8. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс] – [www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets](http://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets).
9. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Наконешная Е.П., Бочечка А.А., Романко Л.А., Свирид Е.А. Сб. науч. тр. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Киев: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2009. Вып. 12. С. 341–347.

#### REFERENCES

1. Tsay F.Y., Ananthanarayanan K.P., Gielisse P.J., Mitra S.S. *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. N 9. P. 3677–3682.
2. Vishnevskiy A.S., Gontar A.G., Torishniy V.I., Shul'zhenko A.A. *FTP*. 1981. V. 15. N 6. P. 1145–1149 (in Russian).
3. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. *Nature*. 2004. V. 428. P. 542–545.
4. Shulzhenko A.A., Sokolov A. N., Chernogorova O. P., Drozdova E. I., Belyavina N. N., Tkach V. N. // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 10. P. 1114–1120.
5. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Zoteev A., Lebed' Yu., Thompson J.D., Bauer E.D., Stishov S.M. *Phys. Status Solidi B*. 2009. V. 246. N 3. P. 667–672.
6. Svirid E.A., Romanko L.A., Bochechka A.A., Gavrilova V.S. *Collect. Sci. Papers of III Int. Samsonov Conf. Material Science of Refractory Materials*. Kyiv: NAS Ukraine. 2012. P. 106 (in Russian).
7. Dmitriev V.M., Terekhov A.V., Uvarov V.N., Shevchenko A.D., Cwik J., Shul'zhenko A.A., Sokolov A.N., Kondrashov D.S. *J. Superhard Mater.* 2011. V. 33. N 1. P. 29–33.
8. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс] – [www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets](http://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets).
9. Novoselova I.A., Fedorishena E.N., Nakoneshnaya E.P., Bochechka A.A., Romanko L.A., Svirid E.A. *Collect. Sci. Papers. Rock-destroying and Metal-Working Tool –Techniks and Technology of Production and Application*. Kiev: Bakul' ISM. Nat. Acad. Sci. Iss. 2009. V. 12. P. 341–347 (in Russian).

10. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бо-  
чечка А.А. Поликристаллические материалы на основе  
алмаза. Киев: Наук. думка. 1989. 192 с.
11. Шульженко А.А., Богданов Р.К., Гаргин В.Г., Руси-  
нова Н.А., Ткач В.Н., Загора А.П., Александрова  
Л.И., Исонкин А.М. Сб. науч. тр. Породоразрушающий  
и металлообрабатывающий инструмент – техника и  
технология его изготовления и применения. Киев: Изд-  
во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2007. Вып. 10.  
С. 189–196.
10. Shul'zhenko A.A., Gargin V.G., Shishkin V.A. Bochech-  
ka A.A. Polycrystalline materials on diamond base. Kiev:  
Nauk. Dumka. 1989. 192 p. (in Russian)
11. Shulzhenko A.A., Bogdanov R.K., Gargin V.G., Rusino-  
va N.A., Tkach V.N., Zakora A.P., Aleksandrova L.I.,  
Isonkin A.M. Collect. Sci. Papers Porodorazrushayushchii i  
metalloobratyvayushchii instrument—tekhnika i  
tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya. Rock-  
destroying and Metal-Working Tool –Techniks and Tech-  
nology of Production and Application. Kiev: Bakul' ISM.  
Nat. Acad. Sci. 2009. V. 10. P. 341–347 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 20.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 20.07.2016*

**Для цитирования:**

Яфаров Р.К. Получение и свойства новых нанокomпозиционных углеродных материалов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 75–80.

**For citation:**

Yafarov R.K. Receiving and properties of new nano composite carbon materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 75–80.

УДК 539.234

**Р.К. Яфаров**

Равиль Кяшшафович Яфаров (✉)

Лаборатория субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (СФ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН), ул. Зеленая, 38, Саратов, Российская Федерация, 410019

E-mail: pirpc@yandex.ru (✉)

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Впервые обнаружен эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеродных пленках при осаждении из паров этанола низкого давления с использованием неравновесной высокоионизованной микроволновой плазмы. Разработана технология получения нанокomпозиционных алмазографитовых покрытий с регулируемыми порогами автоэлектронной эмиссии в интервале от 5-7 до 20 В/мкм и плотностями токов свыше 100А/см<sup>2</sup>. Показана возможность получения на кристаллах кремния островковых углеродных покрытий и пространственных наносистем со сверхвысокой поверхностной плотностью, а также квазизамкнутых сотовых макроячеистых структур с прозрачными в видимом спектральном диапазоне графеноподобными «окнами».*

**Ключевые слова:** самоорганизация, углеродные наноструктуры, низкотемпературное осаждение, микроволновая плазма

UDC 539.234

**R.K. Yafarov**

Ravil K. Yafarov (✉)

Laboratory of Submicron Electron-Ion Technology, Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS (Saratov branch), Zelyonaya str., 38, Saratov, 410019, Russia

E-mail: pirpc@yandex.ru (✉)

**RECEIVING AND PROPERTIES OF NEW NANO COMPOSITE CARBON MATERIALS**

*The effect of self-organization of diamond nanocrystallites in graphite and in the polymer-like carbon films was discovered for the first time at deposition from vapors of ethanol of low pressure with the use of non-equilibrium high-ionized microwave plasma. The technology of re-*

*ceiving nanocomposite diamond-graphite covers with adjustable thresholds of field emission in the range from 5-7 to 20 V/ $\mu\text{m}$  and density of currents higher than 100A/cm<sup>2</sup> was developed. The possibility of receiving of insular carbon coverings with super high surface density on crystals of silicon as well as the quasi-closed cellular macro cell structures with transparent graphene-like "windows" in the visible spectral range was shown.*

**Key words:** self-organization, carbon nano structures, low temperature deposition, microwave plasma

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря многообразной природе химической связи, углерод относится к уникальным материалам. Потенциал использования углерода превосходит потенциал любых других известных в природе химических элементов. Особый интерес в последние годы приобретают исследования его наноструктурных модификаций, таких как фуллерены, графен, углеродные нанотрубки и др. Эти наноструктуры обладают физико-химическими характеристиками, отличными от свойственных массиву графита и алмаза. По этим причинам круг их технологического применения обещает стать очень широким и дает основания полагать, что они сыграют одну из ключевых ролей в развитии новых технологий. Одним из перспективных методов получения новых наноструктурных и нанокпозиционных углеродных материалов является неравновесная высокоионизованная микроволновая плазма низкого давления в магнитном поле [1]. Основным ее преимуществом, по сравнению с плазмой других электрических газовых разрядов, является высокая степень ионизации и возможность управления распределением электронов по энергиям в диапазоне от 5-10 до 90-100 эВ. Это позволяет селективно активизировать состав углеродсодержащего плазмообразующего газа и создавать, таким образом, условия для получения углеродных структур с различными типами химических связей.

Целью работы было исследование возможностей получения с использованием микроволновой плазмы новых нанокпозиционных пленочных структур на основе углерода с различными типами химических связей для применения в микро- и нанoeлектронике.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Плазмохимическое осаждение углеродных структур проводилось в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника на частоте 2,45 GHz [1]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составля-

ли 250 W и 875 Gs. Величина магнитного поля обеспечивала выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. Осаждение осуществлялось на кварцевые и поликорковые подложки с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении от 0,05 Па до 1,0 Па. Подложки в экспериментах нагревались до температуры 300±10 °С. Исследования углеродных структур осуществлялись с использованием зондовых методов атомно-силовой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света (КРС).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований определены области режимов, обеспечивающих как раздельное получение углеродных пленочных структур заданной аллотропной модификации (алмазные и графитовые), так и нанокристаллических структур, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях. Установлено, что область давлений этанола ниже 0,05 Па и температур выше 300 °С являются благоприятными для образования графитовой фазы. Алмазные микрокристаллические пленки могут быть получены при температурах не ниже 250-300 °С и давлениях паров этанола не ниже 0,08-0,1 Па. При температурах до 200 °С осаждаются углеводородные пленки. Об этом свидетельствуют типичные рентгенограммы этих пленок, которые не имеют хорошо выраженных пиков, характерных для какой-либо кристаллической фазы углерода. Однако изучение с помощью атомно-силовой микроскопии их микро топографии показало, что они представляют собой гетерофазную систему, где в аморфной матрице рассеяны микрокристаллиты в форме пирамид с диаметрами оснований от 0,05 до 0,1 мкм и высотой от 0,02 до 0,15 мкм (рис. 1). За счет изменения режимов осаждения достигалось управление размерами и поверхностной плотностью кристаллитов, соответственно, от 4 до 100 нм и от 5·10<sup>6</sup> до 1,4·10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>.

При температурах подложек выше 200 °С в области давлений паров этанола между конденсацией в СВЧ плазме алмазных и графитовых пленочных структур наблюдалось осаждение наноконпозиционных углеродных покрытий, представляющих собой графитовую матрицу с включениями алмазоподобных нанокристаллитов (рис. 2). Их размер и концентрация зависят от режима осаждения. Рентгеноструктурные исследования показали присутствие в полученных углеродных покрытиях включений мелкокристаллической фазы графита (002), алмазоподобной фазы кубической ориентации (111) и гексагональных решеток трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(20H) и др.). Исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа «МИРА-II» образцов, полученных в режимах СВЧ плазмы с положительным смещением, показали наличие интенсивной катодolumинесценции в видимом спектральном диапазоне. Как известно, это свидетельствует о том, что кроме атомов углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации, как в графите и графене, в структуре находятся также атомы углерода в состоянии  $sp^3$  гибридизации, как в алмазе или метане. Эти результаты подтверждены данными КРС.

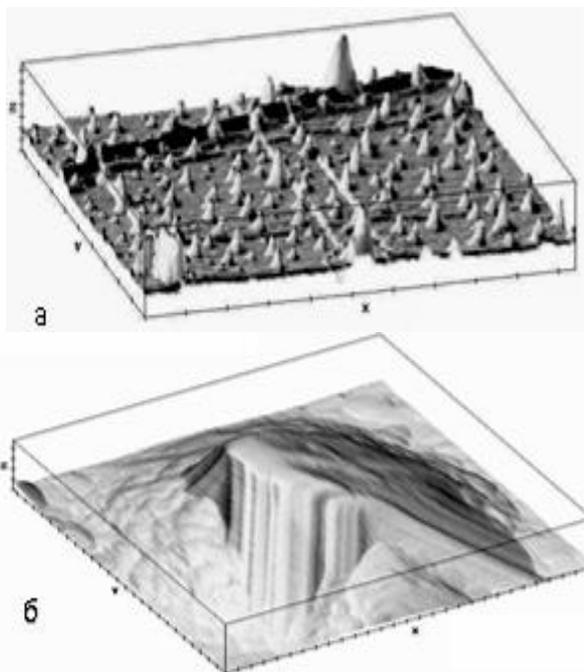


Рис. 1. АСМ изображение наноконпозиционной алмазоуглеводородной матрицы (а) (масштаб: X:1 мкм, Y:1 мкм, Z:0,1 мкм) и наноалмазного кристаллита в ней (б) (масштаб: X:0,1 мкм, Y:0,1 мкм, Z:0,01 мкм)

Fig. 1. AFM image of a nano composite diamond-hydrocarbon matrix (a) (scale: X-1 micron, Y-1 micron, Z-0.1 micron) and nano diamond crystallite in her (scale: X-0.1 micron, Y-0.1 micron, Z-0.01 micron)

Согласно современным представлениям обнаруженный эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеводородных матрицах обусловлен следующим. Микроволновая плазма в диапазоне давлений паров этанола от 0,01 до 0,5 Па за счет изменения частоты столкновений и вводимой мощности позволяет генерировать широкий энергетический спектр свободных электронов. В результате их неупругих столкновений с молекулами плазмообразующего газа формируются ионы и атомы углерода различных степеней возбуждения, которые в результате термоударов на холодной подложке и локальных пересыщений образуют зародыши новой фазы той или иной аллотропной модификации. При этом вероятность зарождения наноалмазов возрастает, поскольку преобладающими при их образовании являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики. При низких температурах подложек, одновременно с нанокристаллической углеродной фазой, могут конденсироваться продукты неполного разложения паров этанола, а также молекулярные продукты вторичных реакций, протекающих в углеводородной плазме исходного рабочего вещества, образуя при этом нанокондитные алмазо-углеводородные структуры.

Важный прикладной интерес имеют исследования по получению композиционных наноалмазографитовых структур (рис. 2). Было установлено экспериментально и затем обосновано с использованием кластерной модели структуры аморфного углерода влияние режима осаждения алмазографитовых пленочных структур в плазме паров этанола на их автоэмиссионные характеристики.

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном, графитовые атомные кластеры с  $sp^2$  валентным состоянием распределены внутри  $sp^3$ - напряженно-связанной жесткой сетки – диэлектрической матрицы, в которой доминируют смешанные связи и которая определяет туннельный барьер между ними. Размеры углеводородных кластеров с  $sp^2$  валентным состоянием могут изменяться от 4 до 100 нм в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения. Уменьшение содержания в *a*-C:H пленках слабосвязанного водорода в виде СН-групп способствует образованию двойных C=C связей и увеличению размера π-связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Присутствие в структуре пленок СН-групп в  $sp^3$ -состоянии, напротив, способствует

уменьшению размеров  $\pi$ -связанных кластеров и локализации их  $\pi$ -электронов в результате повышения туннельного барьера между ними.

При нулевом и/или отрицательном смещении на подложкодержателе в процессах плазмохимического синтеза в углеродных структурах увеличивается содержание связанного водорода в виде моногидридных и дигидридных связей. Активное поступление водорода в процессе роста препятствует термодинамически равновесному процессу конденсации графитовой фазы и усиливает влияние кинетических факторов, которые способствуют образованию фаз со смешанными связями. В спектрах КРС этих пленок наблюдается появление достаточно широкой полосы в области  $1330\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о большом разбросе образующихся  $\pi$ -связанных кластеров по размерам. При положительных смещениях поступление ионизированного водорода в пленку уменьшается, и процесс роста углеродной пленки протекает в более термодинамически равновесных условиях с образованием больших по размерам  $\pi$ -связанных кластеров и более тонкой алмазоподобной сетки. В спектрах КРС этот факт выражается в том, что полоса в области  $1330\text{ см}^{-1}$  становится более узкой и сильной. Трансформация полосы в области  $1330\text{ см}^{-1}$ , по сравнению с той же полосой в КРС спектре углеродных пленок, полученных при отрицательных смещениях, происходит за счет отсутствия полосы  $1250\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями C–C связей в узлах разветвления структуры. Такая трансформация КРС пиков свидетельствует о более однородных и больших по размерам  $\pi$ -связанных углеродных кластерах, а также об уменьшении разветвленности структуры и лучшей локализации их системы сопряжения. В результате этого за счет повышения прозрачности потенциальных барьеров, как между  $\pi$ -связанными кластерами в объеме, так и на поверхности углеродной структуры, уменьшается порог электрического поля, после приложения которого пленки начинают эмитировать электроны до 5-7 В/мкм [2]. Это в 4-6 раз лучше по сравнению с *a*-C:H пленками, полученными другими способами. Уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии позволяет увеличить запас электрической прочности синтезированных пленочных алмазграфитовых структур и получить за счет этого ленточные источники холодных электронов с плотностью автоэмиссионного тока в импульсе более  $100\text{ А/см}^2$ .

Исследования микроволнового синтеза углеродных покрытий из паров этанола показали,

что при определенных условиях проведения процессов возможно получение кроме сплошных алмазграфитовых, также квазизамкнутых сотовых макроячейчатых структур, состоящих из различных ветвящихся цепей, которые образуют макроструктуру с прозрачными в видимом спектральном диапазоне графеноподобными «окнами» (рис. 3). Линейные размеры цепей могут достигать 100 мкм. АСМ изображения этих планарных пленочных структур, полученных с использованием сканирующего зондового атомно-силового микроскопа AFM5600 Agilent Technologies, показали, что размер отдельной гексагональной макроячейки сотовой структуры на стекле составляет 7,5-9,0 мкм. Это в несколько десятков тысяч раз превышает размер аналогичной по форме гексагональной ячейки в монослое графита ( $a \approx 0,142\text{ нм}$ ,  $d \approx 0,246\text{ нм}$ ). Стенки, разделяющие макроячейки, имеют в сечении вид треугольника с радиусом закругления  $\sim 100\text{-}400\text{ нм}$ , высотой около 0,6 мкм и толщиной основания 3,0-4,0 мкм. Отличительной особенностью сотовых планарных структур является наличие разрывов в стенках гексагональных ячеек, которые могут составлять от нескольких нанометров до единиц микрометров.

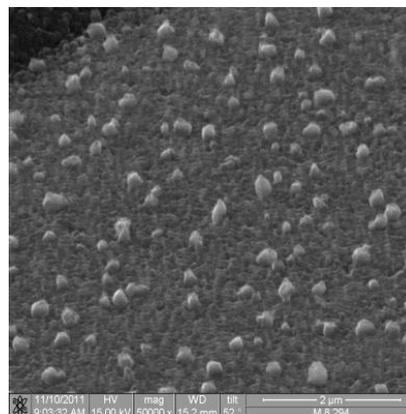


Рис.2. СЭМ изображение нанокompозитной алмазграфитовой пленочной структуры  
Fig. 2. SEM image of nano composite diamond - graphite film structure

Движущей силой процесса образования подобных ячеистых структур является минимизация свободной энергии упруго напряженной алмазграфитовой системы при установлении равновесия между внутренними сжимающими напряжениями, обусловленными присутствием групп атомов углерода в  $sp^3$  валентном состоянии гибридизации, которые являются узлами сложных разветвлений, и растягивающими напряжениями, возникающими при образовании сильных двой-

ных С=C связей, которыми сопровождаются увеличение размеров  $\pi$ -связанных кластеров, характерных для графитовых структур. При определенных соотношениях размеров кластеров в *a*-C:H структурах атомов углерода, находящихся в  $sp^3$  и  $sp^2$  валентных состояниях гибридизации, это позволяет реализовать низкотемпературный (200–300 °С) метод плазмохимического осаждения планарных сотовых графеноподобных сверхструктур на подложках из стекла, кремния, других материалах диэлектрических подложек.

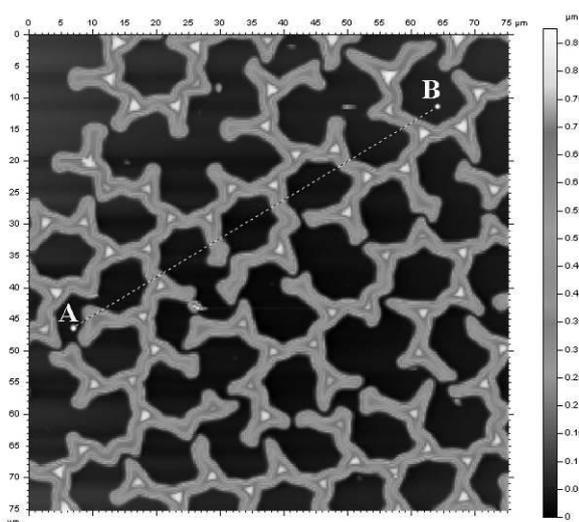


Рис. 3. АСМ изображение самоструктурированного алмаз-графитового пленочного покрытия

Fig. 3. AFM image of the self-structured diamond - graphite film covering

Подобные ячеистые структуры могут быть использованы для создания прозрачных электродов в производстве плоскочелюстных экранов и солнечных батарей взамен оксида индия, легированного оловом (ITO).

Исследования синтеза массивов 3D углеродных наноразмерных островков с целью разработки технологии получения пространственных наносистем в кристаллическом кремнии показали, что при осаждении субмонослойных покрытий углерода на кремний из паров этанола в микроволновой плазме основными являются не классические диффузионные механизмы зародышеобразования и роста тонких пленок из газовой фазы, а адсорбционные процессы, которые интерпретируются в рамках модели адсорбции Лэнгмюра. С увеличением длительностей осаждения наблюдаются переходы от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной хемосорбции. Длительности процессов, при которых осуществляются переходы, зависят от температу-

ры подложки и смещения в процессе плазменного синтеза.

Исследования кинетики изменения морфологии поверхности с использованием сканирующего электронного микроскопа показали, что при определенных длительностях осаждения наблюдается структурирование, в результате которого из первоначально разреженного однородного массива кластеров возникают островки – домены с суб- 10 nm поперечными размерами. Синхронный скачкообразный рост поверхностных плотностей выступов на кремнии и снижение их высот на кинетических зависимостях осуществляется при переходе между механизмами адсорбции. Процесс сопровождается образованием Si-C≡ доменов, которое связано с перестройкой структуры поверхностного слоя и может быть интерпретировано как поверхностный фазовый переход. Высокоанизотропное травление кремниевых пластин ориентации (100) с углеродными островками – доменами в качестве маскирующего покрытия позволяет получать пространственные наноразмерные структуры с поверхностной плотностью до  $10^{13}$  см<sup>-2</sup> [3]. При использовании свойств наноморфологии атомно-чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов различных кристаллографических ориентаций это открывает широкие возможности для создания принципиально новых квантово-размерных систем на их основе.

#### ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований с использованием неравновесной микроволновой плазмы определены условия и фундаментальные факторы, обеспечивающие низкотемпературный синтез и кинетические преимущества при получении углеродных материалов различных аллотропных модификаций, а также наноконпозиционных пленочных структур, содержащих в различных соотношениях атомы углерода в  $sp^3$  и  $sp^2$  валентном состоянии гибридизации, определена их роль в формировании свойств графеноподобных сверхструктур, других наноалмазкомпозиционных пленочных материалов.

С использованием высокоионизированной неравновесной плазмы микроволнового газового разряда разработана низкотемпературная технология получения ультрадисперсных алмазов, которая обеспечивает возможность управления размерами и распределением концентрации наноалмазов в полимероподобной углеводородной матрице, соответственно, от 4 до 100 нм и от  $5 \cdot 10^6$  до  $1,4 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>.

Разработана технология плазмохимического осаждения нанокпозиционных алмазографитовых пленочных структур, которая позволяет формировать высокоэффективные эмиттерные материалы для сильноточных полевых источников электронов в микроволновой плазме паров этанола при температурах от 250 до 350 °С. Это дает возможность совместить ее с другими технологиями микроэлектронного производства. Основными областями применения полученных нанокком-

позиционных материалов являются создание на их основе элементной базы радиационно-стойкой вакуумной микроэлектроники, энергоэффективных источников белого света, плоских катодоллюминисцентных экранов и дисплеев.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №16-19-10033).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Яфаров Р.К.** Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит. 2009. 216 с.
2. **Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.** Tunnel Current in the Presence of Nanosized Film at the Cathode. 2014 Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC). Proceedings of IVESC-ICEE-2014. Saint-Petersburg, Russia. June 30 – July 04. 2014. P. 69.
3. **Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я.** Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 7. С. 280-283. DOI: 10.1134/S1063785014040130.

#### REFERENCES

1. **Yafarov R.K.** Physics of MW vacuum-plasma nanotechnologies. M.: Fizmathlit. 2009. 216 p. (in Russian).
2. **Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.** Tunnel Current in the Presence of Nanosized Film at the Cathode. Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC). Proceedings of IVESC-ICEE-2014. Saint-Petersburg, Russia. June 30 – July 04. 2014. P. 69.
3. **Yafarov R.K., Shanygin V.Ya.** Pis'ma v ZhTF. 2014. V. 40. N 7. P. 280–283. DOI: 10.1134/S1063785014040130 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 02.08.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 02.08.2016*

**Для цитирования:**

Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П. Разработка технологии изготовления композитных катодов методом прессования пирографита с тройным карбонатом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 81–84.

**For citation:**

Lobanov S.V., Fedorov I.A., Sheshin E.P. Developing manufacturing technology of composite cathodes with method of pressing pyrolytic graphite with triple carbonate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 81–84.

УДК 537.533.9, 537.533.7, 537.58

**С.В. Лобанов, И.А. Федоров, Е.П. Шешин**

Святослав Вячеславович Лобанов, Иван Андреевич Федоров (✉), Евгений Павлович Шешин  
Кафедра вакуумной электроники, Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701  
E-mail: ggle.org@gmail.com, fia0228@gmail.com (✉), sheshin.ep@mipt.ru

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КАТОДОВ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ ПИРОГРАФИТА С ТРОЙНЫМ КАРБОНАТОМ**

*В данной работе описывается технология изготовления композитного катода, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение, и последующее исследование таких катодов в режиме термоавтоэлектронной эмиссии в температурном диапазоне 0-1100 °С с величинами анодных напряжений в диапазоне 1-15кВ. В статье были определены оптимальные условия прессования, исследованы разные методы обработки поверхности катода и получены автоэмиссионные характеристики катода.*

**Ключевые слова:** вакуумная электроника, нанографитные материалы, автоэлектронная эмиссия, вакуумная электроника, композиционный катод, ионное травление

UDC 537.533.9, 537.533.7, 537.58

**S.V. Lobanov, I.A. Fedorov, E.P. Sheshin**

Svyatoslav V. Lobanov, Ivan A. Fedorov (✉), Evgeniy P. Sheshin  
Department of Vacuum Electronics, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700, Russia  
E-mail: ggle.org@gmail.com, fia0228@gmail.com (✉), sheshin.ep@mipt.ru

**DEVELOPING MANUFACTURING TECHNOLOGY OF COMPOSITE CATHODES WITH METHOD OF PRESSING PYROLYTIC GRAPHITE WITH TRIPLE CARBONATE**

*In this work a manufacturing technology for a composite cathode is described. In this cathode draphite and emission-active substance forms intercalated chemical compound. These cathodes were studied in a mode of field thermo electrone emission at temperatures of 0-1100 °C*

*and anode voltages of 1 – 15 kV. The article contains results of determination of optimal pressing parameters, different methods of cathode surface processing and field emission current-voltage characteristics.*

**Key words:** vacuum electronics, nanostructured graphite materials, field emission, field emission, composite cathode, ion etching

В настоящее время ведется активный поиск и исследование материалов для авто- и термоэмиссионных катодов, характеризующихся высокими плотностями тока и большим сроком службы. Одним из перспективных направлений является внедрение в различные структуры на основе углерода [1] щелочных и щелочноземельных металлов с целью понижения работы выхода этих структур.

Цель настоящей работы состояла в отработке технологии изготовления композитного катода, в котором графит и эмиссионно-активное вещество образуют интеркалированное химическое соединение, и исследовании таких катодов в режиме термо-автоэлектронной эмиссии и характеристики свойств в температурном диапазоне 0–1100 °С и величинами анодных напряжений в диапазоне 1–15 кВ. Композиционный катод выполняется в виде слоистой структуры, где молекулярные слои графита регулярно чередуются с молекулярными слоями бария, стронция и кальция, а оксиды этих металлов сосредоточены в дефектах межслойных пространств, например, в углублениях и микропорах. Для этого смесь из измельченного пирографита и тройного карбоната щелочноземельных металлов,  $(\text{Br}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$  подвергают прессованию без связующего при различном давлении. В итоге получают образцы размером  $2 \times 1 \times 1$  мм.

Важным преимуществом катодов из наноструктурированных материалов на основе графита также является возможность их экспонирования в атмосфере в течение длительного времени [2]. Традиционные оксидные катоды, прошедшие стадию активирования, на воздухе необратимо теряют свои эмиссионные свойства из-за гидролиза. В отличие от них катод, изготовленный прессованием из смеси термообработанного пирографита и тройного карбоната, после термополевого активирования и работы может быть вынесен на воздух. При изготовлении катодов методом прессования было показано, что изменение прикладываемого усилия и степень измельчения смешиваемых порошков-компонентов напрямую влияет на морфологию поверхности и устойчивость получаемых образцов.

Процесс прессования заключался в следующем: в т-образную пресс-форму засыпалась смесь порошков из измельченного тройного карбоната щелочноземельных металлов и пирографита, после чего прессовалась под нагрузкой 3–25 кг/мм<sup>2</sup>. Получаемый катод извлекался из пресс-формы.

В данной работе исследовались зависимости эмиссионных характеристик композитных катодов от способа подготовки рабочей поверхности и от давления прессования.

Методика измерения ВАХ катодов [3] была следующей: анодно-катодный узел и нагревательный элемент помещались в вакуумную камеру, затем производилась откачка камеры до давления остаточных газов порядка  $10^{-6}$  Торр и измерялись ВАХ катода при комнатной температуре, после этого включался нагреватель и, при достижении катодом стабильной температуры в 650 °С, производилось повторное измерение ВАХ. Расстояние анод-катод было порядка 0,3–0,5 мм.

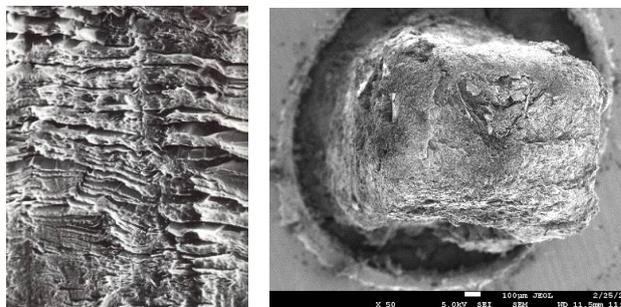


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности катода после механической обработки и ионного травления на атмосфере

Fig. 1. SEM images of cathode surface after mechanical processing and ion etching at atmosphere

Слоистая структура, показанная на рис. 1, обеспечивает устойчивость катода в активированном состоянии к воздействию атмосферы. Активное вещество, сосредоточенное в межслойных пространствах, а также в закрытых микродефектах кристаллической структуры, не подвергается воздействию воздуха, но в то же время при работе катода оно может беспрепятственно мигрировать между графитовыми плоскостями в виде слоистого соединения к эмитирующей поверхности. Вы-

ходы торцов слоистого соединения создают на эмитирующей поверхности микрорельеф [4], на котором при приложении напряжения между катодом и анодом происходит значительная концентрация электрического поля, что повышает эффективность работы такого катода в режимах термоавто- и автоэмиссии [5].

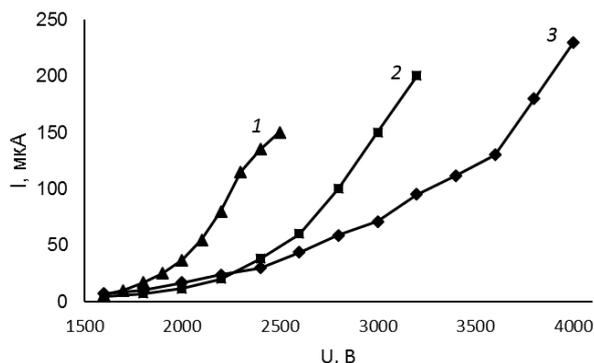


Рис. 2. ВАХ катодов в режиме термоавтоэмиссии при температуре 650 °С. 1 - обработка поверхности катода с помощью скола лезвием с последующим ионным травлением, 2 - ионное травление катода, 3 - скол катода лезвием

Fig. 2. Current-voltage characteristics of the cathodes operating in thermo field emission mode at 650 °С. 1 - cathode surface processing by breaking specimen in half with a razor blade followed by ion etching, 2 - ion etching of cathode, 3 - breaking with a razor blade (no any etching)

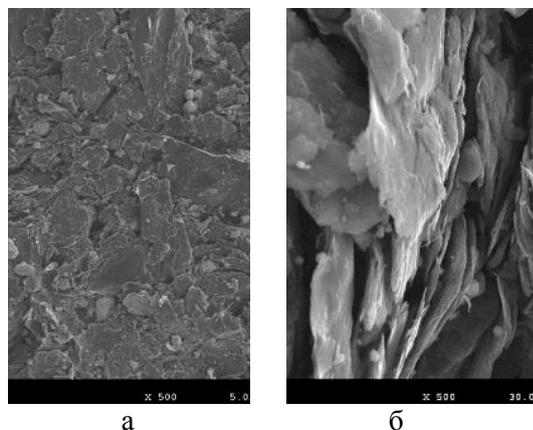


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности образца: а - при давлении прессования 3 кг/мм<sup>2</sup>; б - при давлении 25 кг/мм<sup>2</sup>

Как видно из рис. 2, наилучшие катодные характеристики в зависимости от способа подготовки рабочей поверхности были получены после скола лезвием с последующим ионным травлением. В отличие от образцов без механической обработки здесь травление происходило по всей поверхности катода за счет образования неровностей после скола лезвием. Автоэмиссия наблюдалась при напряжении в 2,4 кВ, после нагревания эмис-

сия происходила уже при 1,6 кВ, и при 2,5 кВ достигался максимальный ток.

В ходе исследований зависимости от давления прессования было выявлено, что при давлении 3 кг/мм<sup>2</sup> (рис. 3а) большинство образцов разрушались при попытке их транспортировки, установки в стенд для эмиссионных испытаний и для РЭМ исследований.

При давлении прессования более 25 кг/мм<sup>2</sup> слоистой структуры не наблюдалось в связи с механическим разрушением слоев графита (рис. 3б).

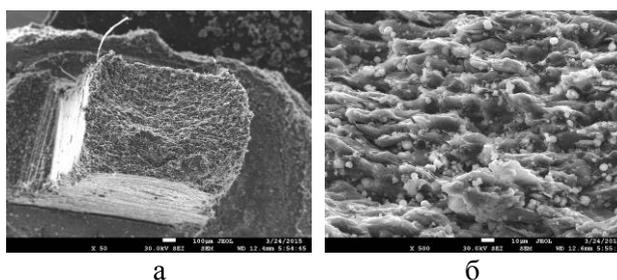


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности образца при давлении прессования 8 кг/мм<sup>2</sup>: а - увеличение 50 раз, б - увеличение 500 раз

Fig. 4. SEM images of specimen surface for processing pressure of 8 kg/mm<sup>2</sup>: а - увеличение 50 раз, б - увеличение 500 раз

В диапазоне давлений прессования 5-25 кг/мм<sup>2</sup> наилучшая морфология поверхности наблюдалась при 7-8 кг/мм<sup>2</sup> (рис. 4). При более низких давлениях происходило расслоение пирографита, что вело к повышению хрупкости катода и его разрушению в процессе изготовления. При более высоких давлениях происходило разрушение монослоев пирографита.

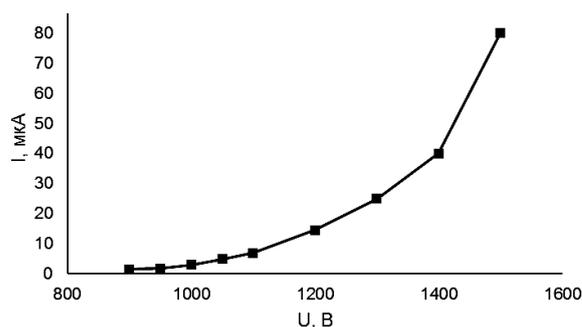


Рис. 5. ВАХ катодов при давлении 8 кг/мм<sup>2</sup>

На рис. 5 представлена ВАХ катода, изготовленного при давлении 8 кг/мм<sup>2</sup> и исследованного при комнатной температуре. Автоэмиссионный ток начинается при напряжении 900 В, что в 1,5 раза ниже, чем у лучших катодов, изготовленных при давлении 25 кг/мм<sup>2</sup>.

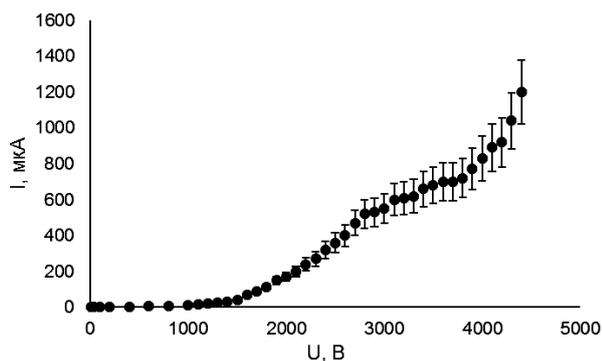


Рис. 6. ВАХ катода при давлении 7 кг/мм<sup>2</sup> в режиме максимального токоотбора

Fig. 6. Current-voltage characteristics of a cathode made with processing pressure of 7 kg/mm<sup>2</sup> (maximal current output mode)

В последних экспериментах токоотбор на холодном катоде, начинается при 1 кВ, а на горячем катоде (при температуре 650-800 °С) наблю-

дается термоэмиссионный ток при нулевом напряжении (рис. 6), что подтверждает, что катод находится в режиме термоэмиссии при температуре ~900 °С. В последних экспериментах была достигнута плотность тока в 0,5 А/см<sup>2</sup> при достаточно большом расстоянии анод-катод в ~0,8 мм и напряжении на аноде 9500 В.

Развитие методики изготовления катодов из пирографита, интеркалированного тройным карбонатом щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Ca) CO<sub>3</sub>, позволило получить морфологию поверхности, близкую к оптимальной, а также были найдены оптимальные методы обработки поверхности катода и оптимальные значения давления прессования, которые позволяют значительно уменьшить напряжение, при котором начинается токоотбор, и увеличить значения максимального тока эмиссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. 2002. V. 51. P. 22. DOI:10.1080/00018730110113644
2. Антонов А.А. Слоисто-монокристаллический катод и способ его изготовления. А.С. СССР №1658756. 1991. С. 1-6.
3. Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. М.: Интеллект. 2011. 704 с.
4. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. Долгопрудный: МФТИ. 2001. 126 с.
5. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1958. 274 с.

#### REFERENCES

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. 2002. V. 51. P. 22. DOI:10.1080/00018730110113644
2. Antonov A.A. Lamellar –solid cathode and the method of its preparing. USSR Patent №1658756. 1991. P. 1-6 (in Russian)
3. Egorov N.V., Sheshin E.P. Field emission. The principles and devices. L.: Intellect. 2011. 704 p. (in Russian)
4. Sheshin E.P. The surface structure and field emission properties of carbon materials. Dolgoprudny: MIPT. 2001. 126 p. (in Russian)
5. Elinson M.I., Vasil'ev G.F. Field emission. M.: Gos. izd. fiz.-mat. lit. 1958. 274 p. (in Russian)

Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 18.07.2016

Received 21.06.2016  
Accepted 18.07.2016

**Для цитирования:**

Вохмянин Д.С. Влияние медного подслоя на зарождение алмазных кристаллов на поверхности карбида вольфрама. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 85–89.

**For citation:**

Vokhmyanin D.S. Influence of copper sublayer on nucleation of diamond crystals on surface of tungsten carbide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 85–89.

УДК 537.534.2:679.826

**Д.С. Вохмянин**

Дмитрий Сергеевич Вохмянин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, научный центр порошковой металлургии, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская федерация, 614000

E-mail: dima5907@bk.ru, d\_voh@me.com

**ВЛИЯНИЕ МЕДНОГО ПОДСЛОЯ НА ЗАРОЖДЕНИЕ АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ  
НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА**

*Химическим осаждением из водных растворов солей получен буферный подслоя на поверхности карбида вольфрама. Методами СЭМ, АСМ, XRF установлено, что при температуре осаждения подслоя в 23 °С его структура является пористой, что не наблюдается при отрицательных температурах. Структура подслоя оказывает влияние на характер зарождения алмазных кристаллов и их форму. Методом КР-спектроскопии установлен фазовый состав, в спектре которого идентифицируются линии алмаза (1334 см<sup>-1</sup>), sp<sup>2</sup> углерода и транс-полиацетилена (1170 см<sup>-1</sup>).*

**Ключевые слова:** медный подслоя, алмазные пленки, карбид вольфрама, криохимическая обработка

UDC 537.534.2:679.826

**D.S. Vokhmyanin**

Dmitriy S. Vokhmyanin

Perm National Research Polytechnic University, Scientific Center of Powder Metallurgy, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614000, Russia

E-mail: dima5907@bk.ru, d\_voh@me.com

**INFLUENCE OF COPPER SUBLAYER ON NUCLEATION OF DIAMOND CRYSTALS  
ON SURFACE OF TUNGSTEN CARBIDE**

*The buffer copper sublayer on the surface of tungsten carbide was obtained with the chemical deposition from aqueous solutions. With the using the methods of SEM, AFM, XRF it was established that at temperature of 23 °C the layer structure is porous that do not observed at negative temperatures. The sublayer structure influences the character of nucleation of diamond crystals and their form. The phase composition was determined with Raman spectroscopy. The spectrum shows the lines of diamond (1334 cm<sup>-1</sup>), sp<sup>2</sup> of carbon and trans-polyacetylene (1170 cm<sup>-1</sup>).*

**Key words:** copper sublayer, diamond film, tungsten carbide, cryochemical processing

## ВВЕДЕНИЕ

Алмаз обладает рядом уникальных физических и химических свойств, таких как высокая твердость и износостойкость, низкий коэффициент трения, химическая инертность, теплопроводность. Использование алмаза на твердосплавном режущем инструменте в качестве тонких пленок, полученных химическим осаждением из паровой фазы, значительно увеличивает его производительность и срок службы. На сегодняшний день хорошо известно, что входящий в состав твердого сплава металлический кобальт препятствует образованию алмазных кристаллов, являясь графитизатором в системе С-Н. Для его удаления с поверхностного слоя проводят предварительную подготовку [1]. Существует множество различных вариаций подготовки: механическая полировка [2], селективное химическое травление [3], высокотемпературная обработка [4], создание подслоев [5]. Последний метод является популярным, обеспечивающим связывание кобальта в химически инертное соединение по отношению к углероду, что предотвращает его дальнейшую диффузию из объема материала к поверхности.

Целесообразно использовать в подслое материалы, проявляющие каталитические свойства в процессе осаждения алмазной пленки. В методе высокое давление – высокая температура в качестве каталитически-активной добавки, применялись сплавы на основе меди [6]. Возможность использования Cu-подслоя на поверхности WC затруднена из-за несоответствия КТЛР, что вызовет отслоение алмазной пленки в процессе охлаждения, а также из-за ограниченной растворимости углерода в меди, что затрудняет образование Cu-C связей. В работе [7] предложено решение, позволяющее осаждавать алмазные пленки на поверхность меди без нарушения адгезионных свойств.

Создание медного подслоя, с целью удаления кобальтовой связки в поверхностном слое твердосплавных пластин, реакцией химического осаждения из водных растворов солей было рассмотрено авторами [8]. Данный вариант обработки приводит к формированию Cu/Co композиции в поверхностном слое. Избирательное осаждение меди только в местах присутствия Co-связки затрудняет создание равномерного подслоя на всей протяженности твердосплавной пластины.

В работе рассматривается влияние параметров формирования медного подслоя из водных растворов солей  $\text{CuSO}_4$  на характер зарождения алмазных кристаллитов.

## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения алмазной пленки использовались твердосплавные образцы Extramet EMT 100 (состава: 93% WC 6% Co 1% другие карбиды). Создание медного подслоя на поверхности осуществлялось реакцией химического обмена в 1, 2, 3% водных растворах  $\text{CuSO}_4$  при температурах 23 °С и -2 °С.

Осаждение алмазной пленки проводили в MW CVD реакторе AX5200S-ECR Seki Technotron (Япония). Процесс осаждения осуществлялся при технологических параметрах: давление газовой смеси водород – метан ( $\text{H}_2:\text{CH}_4$ ) в камере реактора 25 торр ( $3,3 \cdot 10^4$  Па), концентрация метана в общем объеме газовой смеси – 1%, температура нагрева пластин в процессе осаждения составляла 750 °С, СВЧ мощность 500 Вт. Продолжительность процесса осаждения 30 мин. На подложку подавалось напряжение смещения 250 В.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с целью определения химического состава поверхности твердосплавных образцов после операции осаждения подслоя на спектрографе EDX-800HS. Фазовый состав образцов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на многофункциональном спектрометре «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм и мощности возбуждающего лазера 10 мВт. Микроструктуру материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Mira 3 Tescan с возможностью энергодисперсионного анализа, а также методом атомно-силовой микроскопии на приборе Solver Next (MT NDT).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Нанесение медного подслоя*

Согласно механизму реакции химического обмена, в процессе обработки твердосплавной пластины в водном растворе  $\text{CuSO}_4$  осуществляется замещение металлического кобальта с поверхности на медь из раствора. Подробный механизм протекания реакции был рассмотрен в работе [8]. Для получения однородного гомогенного покрытия изменялась скорость осаждения путем понижения температуры раствора, а также варьировалась концентрация.

При температуре осаждения 23 °С и 1% концентрации раствора, медный подслой имеет неоднородную пористую структуру с разветвлен-

ной сетью каналов. С повышением концентрации пористая структура сохраняется, но происходит сокращение диаметра пор. С понижением температуры раствора до  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  медный подслоя формируется однородно при всех используемых концентрациях. Такое различие связано с изменением скорости реакции, протекающей на границе диффузионного барьера между раствором и поверхностью твердого сплава.

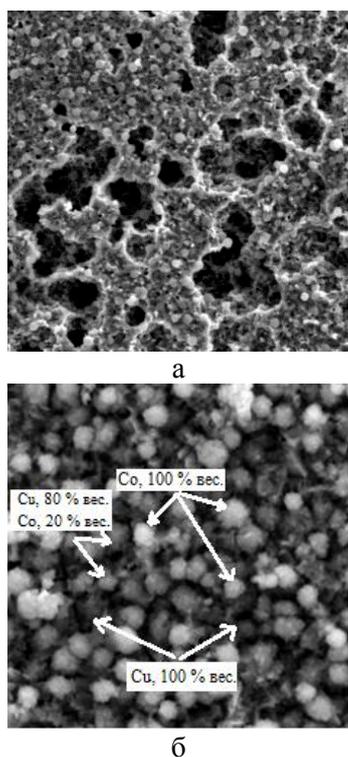


Рис.1. СЭМ изображения структуры медного подслоя, полученного при температуре раствора,  $^{\circ}\text{C}$ : а – 23, б –  $-2$ .

Fig.1. SEM images of copper structures sublayer obtained from solution at a temperature,  $^{\circ}\text{C}$ : а – 23, б –  $-2$

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного (таблица) и энергодисперсионного анализа (рис. 1), на поверхности подслоя происходит формирование глобул, имеющих разный химический состав. Так идентифицируются кобальтовые структуры, которые являются результатом переосаждения из раствора, медные глобулы и их композиция (Cu/Co) с разным процентным составом. Максимальное количество глобул Cu/Co в подслое достигается при 1% концентрации и отрицательной температуре. Понижение температуры оказывает влияние на скорость десорбции кобальта с поверхности в раствор. В результате формирования медного слоя происходит захват иона кобальта с образованием двойной глобулы Cu/Co. О возможности формирования подобного соединения сделано предположение в работе [8].

Методами СЭМ и АСМ произведено исследование глобулярной структуры в покрытии. Установлено, что глобулярная структура представляет собой агломераты из нанометровых зерен. Температура осаждения оказывает влияние на размер и агломератов (1%  $\text{CuSO}_4$ : 1,2 мкм при  $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1,4 мкм при  $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), и зерен (1%  $\text{CuSO}_4$ : 80 нм при  $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 100 нм при  $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), при отрицательной температуре они имеют меньший размер. С ростом концентрации происходит срастание агломератов (2%  $\text{CuSO}_4$ : 1,7 мкм при  $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 мкм при  $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и увеличение размеров зерен (2%  $\text{CuSO}_4$ : 100 нм при  $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 130 нм при  $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При 3% концентрации, вне зависимости от температуры, в медном подслое идентифицируется поликристаллическая структура с направлением роста по граням  $\langle 100 \rangle$ . Необходимо отметить, что равномерности в создании медного подслоя удалось достигнуть путем снижения скорости реакции обмена.

Таблица

Элементный анализ поверхности  
Table. Elemental analysis of surface

Параметры обработки	Содержание элементов на поверхности, %	
	Co	Cu
1% $\text{CuSO}_4$ , $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$	4,7	9,5
2% $\text{CuSO}_4$ , $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,9	20
3% $\text{CuSO}_4$ , $t = -2\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,7	21,5
1% $\text{CuSO}_4$ , $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,5	16
2% $\text{CuSO}_4$ , $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,7	17
3% $\text{CuSO}_4$ , $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,7	21,3

#### Зарождение алмазных кристаллитов

Структура и свойства сплошных пленок зависят от начальной стадии зарождения алмазных кристаллов. Коэффициент формы кристалла зависит от соотношения скорости роста по кристаллографическим направлениям  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , и описывается формулой  $\alpha = V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle}$  [9]. Учитывая различия в формировании медного подслоя, необходимо оценить его влияние на зарождение алмазных кристаллов.

Применяя модель Ван дер Дрифта к форме зародыша, можно сделать выводы о последующей структуре пленки. В случае, когда медный подслоя наносили при отрицательной температуре, значение параметра  $\alpha$  для формы алмазного зародыша (рис. 2а) будет больше 3, что соответствует кристаллитам алмаза правильной пирамидальной формы. В другом случае на сферах начинается процесс огрубления структуры с появлением граней  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  (рис. 2б), и значение параметра

$\alpha$  необходимо принять равным 1,5, в этом случае алмазный скелет имеет форму усеченной пирамиды при вершине. В соответствии с принятыми значениями микрокристаллического параметра  $\alpha$ , при  $\alpha = 3$  пленка будет состоять из кристаллов с октаэдрической формой, а при  $\alpha = 1,5$  с кубооктаэдрической, что согласуется с ранее полученными результатами, представленными в работе [10].

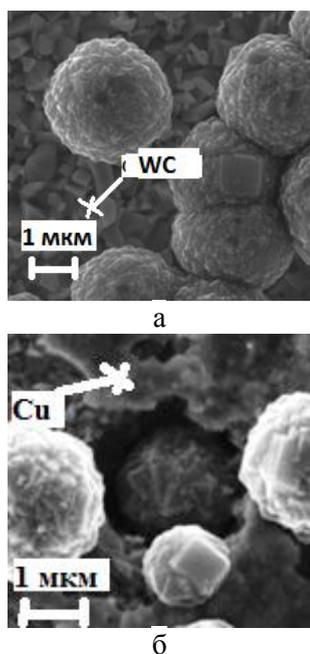


Рис. 2. СЭМ изображения структуры алмазных кристаллитов при 1%  $\text{CuSO}_4$  и температуре, °C: а – -2, б – 23  
Fig. 2. SEM images of structure of diamond crystals at 1%  $\text{CuSO}_4$  and temperature, °C: а – -2, б – 23

Проведенный EDX-анализ позволил определить элементный состав поверхности, на которой осуществляется рост алмазного зерна. Если медный подслоя был получен при  $t = -2$  °C, то спустя 30 мин синтеза он полностью отсутствует на поверхности карбида. Противоположная ситуация наблюдается, если подслоя наносили при  $t = 23$  °C. В этом случае медь присутствует на поверхности при всех используемых концентрациях, однако ее содержание уменьшается с увеличением концентрации раствора. Зарождение алмазных кристаллов преимущественно начинается в дефектных местах поверхности, т.е. в порах, которые создаются при осаждении подслоя. Присутствие меди на поверхности оказывает влияние на скорость роста алмазных кристаллитов, геометрические размеры которых значительно больше (при 1%  $\text{CuSO}_4$  2,2 мкм для  $t = -2$  °C и 3,5 мкм для  $t = 23$  °C). Наличие медного подслоя объясняется тем, что алмазные кристаллы перекрывают поры и

затрудняют диффузию Cu с поверхности карбида в процессе синтеза.

На рис. 3 представлен характерный КР-спектр алмазных кристаллитов, состоящий из широкой полосы в интервале 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Разложение полученного контура методом Левенберга-Марквардта аппроксимацией функции Лоренца, позволяет определить частоты колебаний Рамановского спектра и оценить их общий вклад. В спектре всех полученных образцов идентифицируется алмазный пик в районе 1333  $\text{cm}^{-1}$  [11]. При 1% концентрации  $\text{CuSO}_4$ , происходит смещение алмазного пика в сторону больших углов 1335  $\text{cm}^{-1}$ , если обработка была при температуре 23 °C, и в сторону меньших углов 1332  $\text{cm}^{-1}$  при температуре -2 °C. В остальных случаях алмазный пик принимает положение 1334  $\text{cm}^{-1}$ . В работе [12] произведен анализ отклонения от стандартного положения, связанного с возникающими напряжениями в алмажном кристалле. Отклонение в сторону меньших углов характеризует растягивающие напряжения, в противоположную – сжимающие.

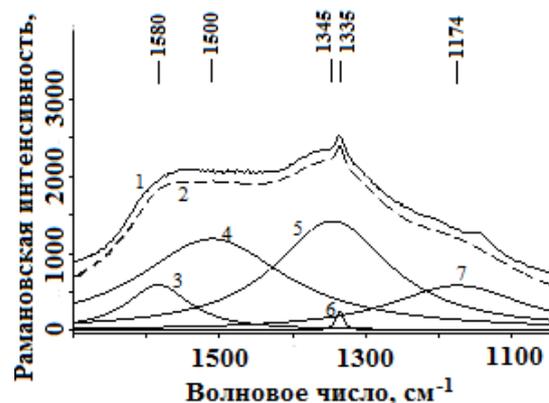


Рис. 3. КР-спектр алмазных кристаллитов, при обработке поверхности в 1%  $\text{CuSO}_4$  и  $t=23$  °C, аппроксимированный функцией Левенберга-Марквардта: 1 – исходный спектр, 2 – результирующая кривая, 3, 4 – G пик, 5 – D пик, 6 – алмазный пик, 7 – транс-полиацетилен  
Fig. 3. Raman spectrum of diamond crystals at the surface treatment in 1%  $\text{CuSO}_4$  and  $t = 23$  °C, approximated with the Levenberg-Markvardt function: 1 – initial spectrum, 2 – resulting curve, 3, 4 – G peak, 5 – D peak, 6 – diamond peak, 7 – trans-polyacetylene

Кроме алмазного пика, полученный КР-спектр состоит из G (1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) и D (1345  $\text{cm}^{-1}$ ) углеродных линий, характеризующих  $\text{sp}^2$  аморфный углерод, а также линии транс-полиацетилена (1170  $\text{cm}^{-1}$ ) [11]. Появление линий D, G, а также транс-полиацетилена обусловлено несовершенством алмазных кристаллитов на этапе зарождения: границы зерен состоят из нестроенных уг-

леродных цепочек, оборванные связи которых вносят дополнительный эффект. Положение линий D ( $1345 \text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ) зависит как от концентрации изначальных растворов, так и от температуры. Соотношение интегральных интенсивностей  $I_{1345}/I_{1580}$ , позволяющих оценить образование  $\text{sp}^2$  аморфного углерода, изменяется в меньшую сторону с ростом концентрации исходного раствора и составляет 1,55; 1,18; 0,90 и 2,40; 1,34; 1,00 соответственно для температур  $-2 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Отношение интегральных интенсивностей  $I_{1333}/I_{1500}$ , характеризующих содержание алмазной фазы, остается постоянным  $I_{1333}/I_{1500} = 0,26$  для  $t = -2 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $I_{1333}/I_{1500} = 0,21$  для  $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### ВЫВОДЫ

Структура подслоя на поверхности карбида вольфрама зависит от температуры осаждения меди из водного раствора соли. Применение отрицательных температур позволяет снизить скорость осаждения, что приводит к образованию равномерного медного подслоя с мелкозернистой структурой, который испаряется с поверхности в процессе синтеза алмазной пленки. Повышенные

температуры осаждения формируют пористую структуру подслоя, присутствие которого сохраняется на протяжении всего синтеза.

Форма алмазных кристаллитов, соотношение скоростей роста кристаллографических граней и их геометрические размеры зависят от наличия медного подслоя в процессе зарождения. В отсутствие медного подслоя алмазные кристаллиты имеют меньшие размеры, и их скелет состоит из октаэдрического каркаса с меньшим содержанием  $\text{sp}^2$  примесей в составе, что наглядно подтверждается Раман-спектроскопией. Если зарождение осуществляется в присутствии медного подслоя, алмазные кристаллиты имеют кубооктаэдрическую форму с характерным проявлением огранки, происходит увеличение их размеров, а также увеличение  $\text{sp}^2$  примесей в составе, что говорит об их увеличенной дефектности.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке министерства образования и науки в рамках реализации проектной части государственного задания №11.1913.2014/К.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Степаненко Е.В. Разработка научных и технологических принципов формирования адгезионных подслоев на твердосплавном инструменте для осаждения алмазных покрытий. Дис. ... к.т.н. М.: МИСИС. 2011. 142 с.
2. Mitura S. J. *Cryst. Growth*. 1987. V. 80. N 2. P. 417-424.
3. Haubner R., Kals W. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*. 2010. N 28. P. 475-483. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
4. Ullram S., Haubner R. *Diamond and Relat. Mater.* 2006. N 15. P. 994-999.
5. Buijnsters J.G., Shankar P., Fleischer W., van Enckevort W.J.P., Schermer J.J., ter Meulen J.J. *Diamond. Relat. Mater.* 2002. N 11. P. 536-544.
6. Костиков В.И., Шипков Н.Н., Калашников Я.А., Дымов Б.К., Шевяков В.П., Бубненко И.А. Графитизация и алмазообразование. М.: Metallurgiya. 1991. 224 с.
7. Hartsell M.L., Piano L.S. *J. Mat. Res.* 1994. V. 9. N 4. P. 921-926. DOI:10.1557/JMR.1994.0921
8. Sommer M., Haubner R., Lux B. *Diamond Relat. Mater.* 2000. N 9. P. 351-357.
9. Копылов П.Г. Исследование структурно-морфологических свойств поликристаллических углеродных пленок. Дис. ... к.т.н. М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. 2010. 136 с.
10. Вохмянин Д.С., Оглезнева С.А. *Современ. пробл. науки и образования*. 2015. Т. 2. Вып. 2.
11. Prawer S., Nemanich R.J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2537-2565. DOI: 10.1098/rsta.2004.1451
12. Dychalska A., Popielarski P., Frankow W. *Materials Science-Poland*. 2015. V. 33. N 4. P. 799-805. DOI: 10.1515/msp-2015-0067

#### REFERENCES

1. Stepanenko E.V. Development of scientific and technological principles of adhesive sublayers formation on hardmetal instrument for deposition of diamond coating. Candidate dissertation for engineering science. M.: National Research Technological University "MISIS". 2011. 142 p. (in Russian)
2. Mitura S. J. *Cryst. Growth*. 1987. V. 80. N 2. P. 417-424.
3. Haubner R., Kals W. *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials*. 2010. N 28. P. 475-483. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
4. Ullram S., Haubner R. *Diamond and Relat. Mater.* 2006. N 15. P. 994-999.
5. Buijnsters J.G., Shankar P., Fleischer W., van Enckevort W.J.P., Schermer J.J., ter Meulen J.J. *Diamond. Relat. Mater.* 2002. N 11. P. 536-544.
6. Kostikov V.I., Shipkov N.N., Kalashnikov Ya.A., Dymov B.K., Shevyakov V.P., Bubnenkov I.A. Graphitization and diamond formation. M.: Metallurgiya. 1991. 224 p. (in Russian).
7. Hartsell M.L., Piano L.S. *J. Mat. Res.* 1994. V. 9. N 4. P. 921-926. DOI:10.1557/JMR.1994.0921
8. Sommer M., Haubner R., Lux B. *Diamond Relat. Mater.* 2000. N 9. P. 351-357.
9. Kopylov P.G. The study of structural and morphological properties of polycrystalline carbon films. Candidate dissertation for engineering science Mosk. Gos. Univ name. MV Lomonosov. 2010. 136 p. (in Russian)
10. Vokhmyanin D.S., Oglezneva S.A. *Sovrem. Problemy Sci. Obraz.* 2015. V. 2. N 2. (in Russian)
11. Prawer S., Nemanich R.J. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2537-2565 DOI: 10.1098/rsta.2004.1451
12. Dychalska A., Popielarski P., Frankow W. *Materials Science-Poland*. 2015. V. 33. N 4. P. 799-805. DOI: 10.1515/msp-2015-0067

**Для цитирования:**

Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривонос О.И. Влияние химической обработки на свойства углерод-минеральных материалов из сапропеля. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 90–95.

**For citation:**

Terekhov E.N., Lavrenov A.V., Krivonos O.I. Effect of chemical treatment on properties of carbon-mineral materials from sapropel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 90–95.

УДК 662.74 – 544.473

**Е.Н. Терехова, А.В. Лавренов, О.И. Кривонос**

Елена Николаевна Терехова (✉), Оксана Ивановна Кривонос

Лаборатория катализаторов органического синтеза, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040

E-mail: m.lena.n@mail.ru (✉), oksana@ihcp.ru

Александр Валентинович Лавренов

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация, 644040

E-mail: direct@ihcp.ru

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ САПРОПЕЛЯ**

*Изучена возможность получения пористых углерод-минеральных материалов на основе сапропеля, а также варьирования их текстурных характеристик и химического состояния поверхности посредством кислотной, щелочной обработки и обработки водяным паром. Приготовленный на основе углерод-минеральных материалов кобальт-молибденовый катализатор испытан в реакции гидропревращения 2,4-добензотиофена и  $\alpha$ -метилнафталина.*

**Ключевые слова:** сапропель, углерод-минеральные материалы, катализаторы, гидропереработка

UDC 662.74 – 544.473

**E.N. Terekhova, A.V. Lavrenov, O.I. Krivonos**

Elena N. Terekhova (✉), Oksana I. Krivonos

Laboratory of catalysts for organic synthesis, Institute of Hydrocarbon Processing of SB RAS, Neft-zavodskaya str., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: m.lena.n@mail.ru (✉), oksana@ihcp.ru

Alexandr V. Lavrenov

Institute of Hydrocarbon Processing of SB RAS, Neftzavodskaya str., 54, Omsk, 644040, Russia

E-mail: direct@ihcp.ru

## EFFECT OF CHEMICAL TREATMENT ON PROPERTIES OF CARBON-MINERAL MATERIALS FROM SAPROPEL

*We investigated the possibility of producing porous carbon-mineral materials based on sapropel, and also the variation of their textural characteristics and the chemical state of the surface by acidic, alkaline treatment and processing with water vapor. Prepared carbon-mineral-supported cobalt-molybdenum catalyst tested in the reaction of hydrotransformation of 2,4 – dibenzothiophene and  $\alpha$  - methylnaphthalene.*

**Key words:** sapropel, carbon - mineral materials, catalysts, hydroprocessing

### ВВЕДЕНИЕ

Сапропели характеризуются сложным химическим составом как органической, так и минеральной составляющей, соотношение которых меняется в широком диапазоне. Органическая составляющая сапропелей представляет собой совокупность растительных и животных остатков и продуктов их распада. В ее составе присутствуют соединения кислотной природы, гуминовые вещества, обладающие различными функциональными группами, а в составе минеральной – оксиды железа, алюминия, силикаты, минералы простых кислородсодержащих солей, основную долю составляют карбонаты [1-3].

Термическая карбонизация сапропелей позволяет получать макропористые углерод-минеральные материалы (УММ) с удельной поверхностью до 100 м<sup>2</sup>/г и суммарным объемом пор до 1,2 см<sup>3</sup>/г [4]. Данные материалы представляют интерес как сорбенты, эффективные для очистки воды и почвы от тяжелых металлов и нефтепродуктов [5]. Кроме того, они могут рассматриваться в качестве простых и доступных носителей катализаторов (Fe, Ni, Co, Mo). В отличие от сорбционных материалов, для которых важно присутствие микропоры, в жидкофазных каталитических процессах важна мезо- и макропористая структура носителя. Так, именно макропористые материалы необходимы для обеспечения доступности активной поверхности катализаторов для превращения крупных молекул, содержащихся в тяжелом нефтяном сырье.

Известно, что для получения эффективных нанесенных металлических катализаторов важное значение имеет возможность варьирования текстурных характеристик и химического состояния поверхности носителя, поскольку именно они во многом определяют дисперсность и, соответственно, активность нанесенного металла. Ранее [6] была изучена возможность регулирования тек-

стурных параметров пористых углерод-минеральных материалов, полученных из сапропелей, путем предварительного химического воздействия на нативное сырье. Было показано, что кислотная обработка сапропелей слабоконцентрированными растворами соляной кислоты приводит к увеличению суммарного объема пор по воде в УММ от 0,36 до 0,42 см<sup>3</sup>/г, а щелочная обработка позволяет развить удельную поверхность в УММ от 83 до 106 м<sup>2</sup>/г. Основная доля пор в обработанных материалах приходится на мезопоры диаметром 3,4-5,4 нм и макропоры диаметром более 600 нм [6].

В данной работе химическому воздействию подвергались углерод-минеральные материалы, полученные карбонизацией двух типов сапропелей Омской области: высокозольного (оз. Горькое) и органического (оз. Горчаковское). УММ подвергли кислотной обработке раствором азотной кислоты, щелочной обработке раствором гидроксида натрия, а также активации водяным паром. Целью работы являлось выяснение влияния данных обработок на текстурные характеристики УММ, химический состав поверхности, а также исследование полученного материала в качестве носителя для катализаторов гидрообессеривания.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались два УММ, полученные из сапропелей озера Горчаковское (Гч, органический тип, содержание золы 30,2%) и озера Горькое (Г, высокозольный тип, содержание золы 64,3%). Зольность исходных образцов сапропеля ( $A_{daf}$ ) определяли по ГОСТ 11022–95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности».

Карбонизация сапропелей выполнялась при 600 °С в течение 30 мин со скоростью нагрева 5 °С/мин [7]. В результате из сапропелей (Гч) и (Г) были получены соответствующие углерод-минеральные материалы (УМГч) и (УМГ).

При кислотной обработке к образцам УММ ( $25 \pm 0,05$  г), высушенным при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы, добавляли 60 мл 5,6 М раствора азотной кислоты. Суспензию дважды нагревали до кипения, выдерживали в течение 5 ч и промывали водой до нейтрального значения pH.

Щелочную обработку проводили с использованием 2 М раствора гидроксида натрия. К  $25 \pm 0,05$  г образцов добавляли 60 мл раствора и кипятили 60 мин при использовании УМГч и 120 мин для УМГ. После обработки образцы промывали водой до нейтрального значения pH.

Активацию водяным паром проводили при температуре  $850^\circ\text{C}$  и расходе пара 2 мл/мин в течение 15 мин для УМГч и в течение 10 мин для УМГ.

По окончании обработок образцы помещали в сушильный шкаф и сушили при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Исследование текстурных характеристик образцов проводили по данным адсорбции азота 77,4 К на приборе «Sorptomatic 1900» с предварительным вакуумированием при нагреве для удаления с поверхности загрязнений или адсорбированных на воздухе веществ при остаточном давлении не более 0,1 Па. Определение удельной поверхности образцов проводили по методу БЭТ.

Химический состав исследуемых образцов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES.

Рентгено-фазовый анализ был выполнен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance, фирмы «Bruker» (Германия) в монохроматизированном Cu- $\alpha$  излучении (длина волны 0,15418 нм). Применялись следующие режимы измерения: шаг сканирования – 0,050, время накопления сигнала 2 сек/точке, напряжение и ток накала 40 kV и 40 mA соответственно, диапазон сканирования  $5\text{--}80^\circ 2\theta$ .

При анализе методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образец наносился на токопроводящую углеродную липкую ленту, закрепленную на съемной пластине из алюминиевого сплава предметного столика, помещался в микроскоп JSM-6610LV фирмы «JEOL» с приставкой рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCAx-act фирмы «Oxford Instruments» для проведения локального химического анализа. Морфологию поверхности образцов исследовали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Количество поверхностных карбоксильных и гидроксильных группировок оценивали ме-

тодом избирательной нейтрализации по методике, предложенной в [8].

Синтез катализаторов проводился методом вакуумной однократной пропитки УММ (фракция 0,2-0,8 мм) насыщенными растворами парамолибдата аммония и нитрата кобальта аналогично методике, изложенной в [9]. Теоретически рассчитанное содержание металлов составляло 5% для Co и 5,5% для Mo.

Перед испытаниями катализаторы подвергали сульфидированию аналогично [9]. Обработку проводили смесью  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2$  состава:  $\text{H}_2\text{S}$   $1,0 \pm 0,05\%$  об., остальное  $\text{H}_2$  при расходе смеси 200 мл/мин. На первой стадии температуру поднимали до  $280^\circ\text{C}$  и проводили осернение в течение 2 ч, затем температуру поднимали до  $420^\circ\text{C}$  и проводили осернение также в течение 2 ч. После этого снижали температуру до  $380^\circ\text{C}$  и проводили восстановление в токе  $\text{H}_2$  (расход  $\text{H}_2 = 350$  мл/мин) в течение 2 ч. Далее образцы охлаждались в токе инертного газа (аргон) (расход Ar = 100 мл/мин) до комнатной температуры.

Каталитическую активность образцов определяли в лабораторном автоклаве высокого давления Limbo li объемом 200 мл в реакции гидропревращения 1% 2,4-дибензотиофена (ДБТ) и 1%  $\alpha$ -метилнафталина ( $\alpha$ -МН) в n-гептане при температуре  $200^\circ\text{C}$ , давлении 50 атм в течение 18 ч. Анализ состава сырья и продуктов процесса осуществляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Хромос ГХ-1000» («Хромос», Россия) с плазменно-ионизационным детектором. Продуктовую смесь разделяли в колонке HP PONA (J&W Scientific, США) длиной 100 м и внутренним диаметром 0,255 мм с неподвижной жидкой фазой DB-1 толщиной слоя 1,00 мкм, в качестве газа-носителя использовали аргон. Регистрацию и обработку хроматограмм осуществляли с помощью программы «Хромос» (разработчик ОАО «Химаналитсервис», Россия). Идентификацию пиков на хроматограмме проводили по временам удерживания компонентов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На формирование текстурных характеристик УММ, получаемых в результате различных обработок предварительно карбонизованного сапропеля, наибольшее влияние оказывает соотношение органической и минеральной частей в исходном сапропеле (таблица). Для образцов УМГч, полученных на основе органического сапропеля, наблюдается значительное увеличение доли микропор (до 26% от общего объема пор) и уменьше-

ние доли макропор, что особенно заметно при обработке водяным паром (с 44 до 14% от общего объема пор). В результате все образцы имеют смешанную микро-мезопористую текстуру. Для образцов УМГ, полученных на основе высокозольного сапропеля, происходят незначительные изменения доли микропор, а наблюдается в основном перераспределение долей мезо- и макропор. Все образцы данной серии имеют смешанную мезо-макропористую текстуру с преобладанием мезопор, вплоть до 78% от общего объема пор.

Таблица

## Текстульные характеристики образцов УММ

Table. The textural characteristics of the samples of CMM

Образец	$V_{адс}$ , см <sup>3</sup> /г	Доля пор, %			$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	[O <sup>-</sup> ], ммоль/г*
		Микро- (D<2 нм)	Мезо- (50>D>2 нм)	Макро- (600>D>50 нм)		
<i>УММ из сапропеля оз. Горчаковское</i>						
УМГч, исх	0,19	6	50	44	123±6	0,03
УМГч-HNO <sub>3</sub>	0,17	21	40	39	174±9	0,21
УМГч-NaOH	0,25	15	59	26	214±11	0,07
УМГч-H <sub>2</sub> O	0,22	26	60	14	312±16	0,06
<i>УММ из сапропеля оз. Горькое</i>						
УМГ, исх	0,16	-	63	37	62±3	не обн.
УМГ-HNO <sub>3</sub>	0,25	12	60	28	232±12	0,30
УМГ-NaOH	0,22	5	73	22	129±7	0,14
УМГ-H <sub>2</sub> O	0,14	1	78	21	62±3	0,06

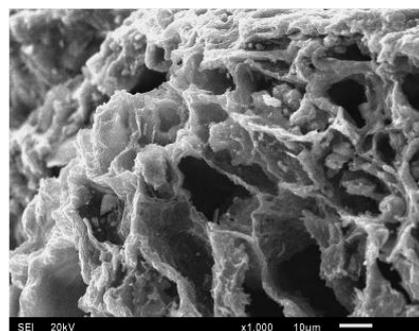
Примечание: \*- количество кислородсодержащих поверхностных групп

Note: \*- the number of oxygen-containing surface groups

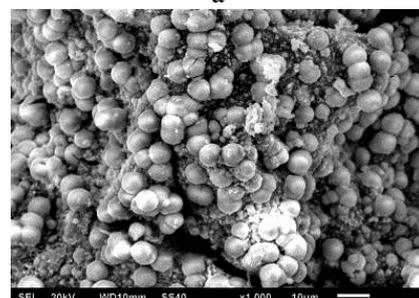
Анализ результатов определения кислотности поверхности показал, что в большей степени увеличение числа поверхностных функциональных группировок происходит при кислотной обработке УММ. Поскольку присутствие таких групп на поверхности важно при закреплении активного металла, именно образец после кислотной обработки УМГч-HNO<sub>3</sub> был выбран для приготовления Со-Мо катализатора. Следует отметить, что кислотная обработка данного образца привела к росту его удельной поверхности без существенно уменьшения количества макропор.

Полученный катализатор был исследован методом РФА. Показано, что помимо фаз, относящихся к носителю (кварц, графит, анортит, мусковит), на рентгенограммах присутствуют сла-

бые рефлексы кальций молибден оксида в тетрагональной координации и кобальт молибден оксида в гексагональной координации.



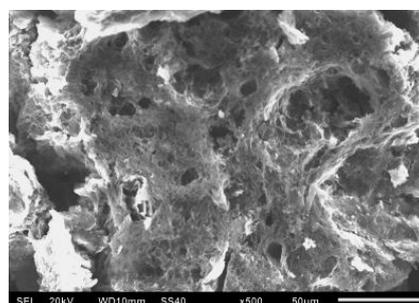
а



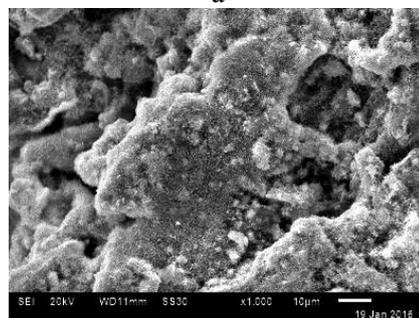
б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности УМГч (а) и СоМо-катализатора на УМГч (б)

Fig. 1. Electron microscopic image of the surface of CMGch (a) and CoMo-catalyst, CMGch (б)



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образца УМГч после кислотной обработки (а) и СоМо катализатора, полученного на образце УМГч-HNO<sub>3</sub> (б)Fig. 2. Electron microscopic images of the sample of CMGch after acid treatment (a) and CoMo-catalyst obtained on the sample of CMGch-HNO<sub>3</sub> (б)

Из данных сканирующей электронной микроскопии следует, что нанесение солей Со и Мо на кислотно-модифицированный носитель привело к существенному уменьшению размеров частиц нанесенных металлов. На немодифицированном УМГч в процессе термических обработок формируются крупные агломераты кобальта и молибдена размером до 7 мкм (рис. 1б), вероятно, в результате слабого взаимодействия металлов с носителем и возможности их миграции по поверхности УММ. В то же время поверхность катализатора на носителе УМГч- $\text{HNO}_3$  покрыта щетинками высокодисперсных металлов, длиной менее 2 мкм (рис. 2б).

Методом энергодисперсионной спектроскопии установлено, что распределение кобальта и молибдена равномерное по всей поверхности.

Синтезированный катализатор СоМо/УМГч- $\text{HNO}_3$  был испытан в реакции гидроочистки на модельном сырье. Из данных, представленных на рис. 3, следует, что катализатор показал высокую гидрирующую активность. В выбранных условиях испытания конверсия ДБТ составила 96%, а  $\alpha$ -МН – 85%.

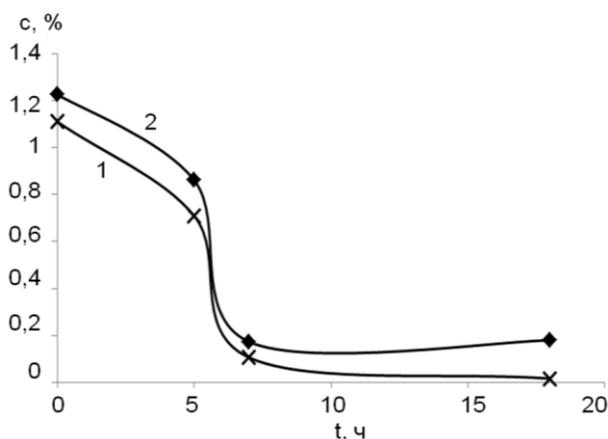


Рис. 3. Конверсия дибензотиофена (1) и метилнафталина (2)  
Fig. 3. The conversion of dibenzothiophene (1) and methyl-naphthalene (2)

Таким образом, предложенная каталитическая композиция на основе углерод-минерального носителя, полученного из сапропеля, может рассматриваться как перспективная для применения в процессах гидроочистки тяжелого нефтяного сырья.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что химическая обработка УММ, полученных карбонизацией сапропелей, может быть использована для варьирования текстурных характеристик материала и модифицирования свойств поверхности. При этом на формирование пористой структуры влияет как природа реагентов (кислотная, щелочная обработка и обработка водяным паром), так и соотношение органической и минеральной частей в исходном сапропеле. Наибольшие изменения текстуры УММ происходят при обработке образцов водяным паром: наблюдается сокращение доли макропор и увеличение вклада микропор в случае УММ, полученного из органического сапропеля, и мезопор при обработке УММ, полученного из высокозольного сапропеля.

Кислотная обработка УММ приводит к заметному увеличению числа поверхностных функциональных кислородсодержащих групп. В результате при приготовлении катализатора на основе кислотно-обработанного УММ происходит стабилизация нанесенных металлов (кобальта, молибдена) в высокодисперсном состоянии. Полученная каталитическая композиция СоМо/УММ показала высокую активность в превращении дибензотиофена и  $\alpha$ -метилнафталина и может рассматриваться как перспективная для применения в процессах гидроочистки тяжелого нефтяного сырья.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Тренихину М.В., к.х.н. Шиловой А.В., Савельевой Г.Г., Муромцеву И.В. и всему коллективу ЛАФХМИ ИПТУ СО РАН за помощь в исследовании образцов. Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Бракш Н.А.** Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига: Зинатне. 1971. 282 с.
2. **Добрецов В.Б.** Сапропели России: освоение, использование, экология. СПб: ГИОРД. 2005. 200 с.
3. **Титов Е.И.** *Тр. сапропелевой лаборатории.* 1951. Вып. 5. С. 127-138.
4. **Коваленко Т.А., Адеева Л.Н.** *Химия в интересах устойчивого развития.* 2010. Т. 18. № 2. С. 189-195.
5. **Плаксин Г.В., Кривonos О.И.** *Рос. Хим. ж.* 2007. № 4. С. 140-147.

## REFERENCES

1. **Braksh N.A.** Sapropel sediment and the ways of their application. Riga: Zinatne. 1971. 282 p. (in Russian).
2. **Dobretsov V.B.** Russian sapropels: developing, application, ecology. StPb: GIORD. 2005. 200 p. (in Russian).
3. **Titov E.I.** *Tr. sapropelivoiy laboratorii.* 1951. N 5. P. 127-138 (in Russian).
4. **Kovalenko T.A., Adeeva L.N.** *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya.* 2010. V. 18. N 2. P. 189-195 (in Russian).

6. **Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Плаксин Г.В.** *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23. С. 355-360.
7. **Кривонос О.И., Плаксин Г.В.** *Химия твердого топлива*. 2015. № 1. С. 39-43.
8. **Zhang Z., Xu M., Wang H., Li Z.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. P. 571-577.
9. **Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В.** *Химия твердого топлива*. 2015. № 1. С. 53-58.
5. **Plaksin G.V., Krivonos O.I.** *Ross.Khim. Zhurn.* 2007. N 4. P. 140-147 (in Russian).
6. **Krivonos O.I., Terekhova E.N., Plaksin G.V.** *Khimiya v interesakh ustoiyчивого razvitiya*. 2015. V. 23. P. 355-360 (in Russian).
7. **Krivonos O.I., Plaksin G.V.** *Khimiya tverdogo topliva*. 2015. N 1. P. 39-43 (in Russian).
8. **Zhang Z., Xu M., Wang H., Li Z.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. P. 571-577.
9. **Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V.** *Khimiya tverdogo topliva*. 2015. N 1. P. 53-58 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 29.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 29.07.2016*

**Для цитирования:**

Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Шевченко Н.В., Голубев А.А. Детонационный наноалмаз – как перспективный компонент смесевых твердых ракетных топлив. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 96–100.

**For citation:**

Gorbachev V.A., Ubeiy-Volk E.Y., Shevchenko N.V., Golubev A.A. Detonation nanodiamond as prospective component of composite solid propellants. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 96–100.

УДК 662.2.03:662.1

**В.А. Горбачев, Е.Ю. Убей-Волк, Н.В. Шевченко, А.А. Голубев**

Валентин Александрович Горбачев, Евгений Юрьевич Убей-Волк (✉),  
Николай Владимирович Шевченко

ЗАО «Петровский НЦ «ФУГАС», ул. Покровка, 2/1, 2, Москва, Российская Федерация, 101000  
E-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Александр Александрович Голубев

Отдел структурных исследований ФГБНУ ТИСЧУМ, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190  
E-mail: golubev@tisnum.ru

***ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ – КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ СМЕСЕВЫХ  
ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ***

*Рассмотрены возможности применения детонационного наноалмаза как перспективного компонента смесевых твердых ракетных топлив и аддитивный подход к оптимизации топливных составов на основе бинарных топливных композиций. Введение в состав топливной композиции детонационного наноалмаза позволяет создать безметальное смесевое твердое ракетное топливо, обладающее повышенными энерго-массовыми характеристиками. Применение аддитивного подхода для расчетов при создании новых перспективных рецептур смесевых твердых ракетных топлив позволяет существенно снизить трудоемкость работ по оптимизации топливных композиций и упростить процесс термодинамического проектирования.*

**Ключевые слова:** детонационный наноалмаз, твердые ракетные топлива, компоненты, композиции, характеристики, энерго-массовые, баллистические

UDC 662.2.03:662.1

**V.A. Gorbachev, E.Yu. Ubeiy-Volk, N.V. Shevchenko, A.A. Golubev**

Valentin A. Gorbachev, Evgeniy Yu. Ubeiy - Volk (✉), Nikolay V. Shevchenko  
"Petrovskiy Scientific Center "FUGAS", Pokrovka st., 2/1, 2, Moscow, Russia, 101000.  
E-mail: pncfugas@bk.ru (✉)

Alexandr A. Golubev

Department of structure Sciences, FSSUE TISNUM, Centrum st., 7 A., Moscow, Troitsk, Russia, 142190  
E-mail: golubev@tisnum.ru

## DETONATION NANODIAMOND AS PROSPECTIVE COMPONENT OF COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

*In this article the possibility of application of detonation nanodiamond (DND) as a prospective component of composite solid propellants (CSP) and additive approach to optimization of fuel compositions based on binary fuel compositions is considered. The introduction to the fuel composition of DND allows creating a metal-free CSP with increased energy-to-mass characteristics. Usage of the additive approach for calculations when creating new prospective compositions of CSP allows reducing significantly the volume of work to optimize the fuel compositions and to simplify the process of thermodynamic engineering.*

**Key words:** nanodiamond, solid rocket fuel, components, compositions, energy-mass and ballistic characteristics

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективное развитие твердых ракетных топлив зависит от повышения их энергомассовых характеристик. Это достигается введением в состав композиций высокоэнергетических компонентов (окислителей, полимерных горючесвязующих, пластификаторов, наполнителей).

Одним из важнейших направлений повышения энергетических и баллистических свойств перспективных ракетных топлив является применение в современных составах ультрадисперсных металлов, что предполагает создание высокоэнергетических композиций с улучшенными характеристиками. Однако, повышая температуру горения топлив и снижая массу газообразного рабочего тела, металлы образуют неэффективную  $\kappa$ -фазу. Альтернативой данному направлению может стать наноуглеродный порошок, обладающий дополнительными перспективами создания на его основе экономичных и высокоэнергетических материалов для компонентной базы смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) двигательных установок. Наиболее приемлемыми кандидатами для этой цели являются наноалмазы, получаемые методом детонационного синтеза [1]. Ранее было показано эффективное использование детонационного наноалмаза (ДНА) в качестве энергетического компонента ракетного топлива [2-4]. Введение детонационного наноалмаза в состав смесевых ракетных топлив положительно влияет на технологические параметры топливной массы и увеличивает скорость горения топливной композиции. Эффективность действия ДНА зависит от физико-химических характеристик данного компонента, его концентрации, состава и агрегатного состояния топлив, температуры и давления, при которых происходит горение. Однако механизмы

проявления действия наноалмазных частиц в процессе горения ракетного топлива изучены недостаточно. В связи с этим исследования эффективности использования ДНА в качестве высокоплотных и энергоемких компонентов СТРТ, участвующих в процессе газообразования и повышения температуры горения, являются определяющим в разработке и изучении свойств перспективных компонентов СТРТ.

Основной задачей настоящей работы было исследование влияния ДНА на энергетическую эффективность топливных композиций и оценка возможности использования алмазных наночастиц в качестве перспективного компонента смесевых твердых ракетных топлив.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СТРТ представляет собой многокомпонентную гетерогенную смесь окислителя, горючесвязующего (ГСВ) и различных энергоемких и технологических добавок.

На основе разработанной модели оценки эффективности энергоемких компонентов и использования многоцелевого программного комплекса «Астра», были проведены расчеты по влиянию наноуглерода на термодинамический удельный импульс эталонного топливного состава, состоящего из базовых компонентов: 80% перхлората аммония (ПХА) и 20% активного горючесвязующего вещества (АГСВ). Расчеты проводились для стандартных условий при  $P_k/P_a = 40/1$  ( $P_k$  – давление в камере сгорания,  $P_a$  – давление на срезе сопла). Проведение расчетов основано на использовании характеристик компонентов (табл. 1), а также аддитивного подхода, согласно которому

$J_s = \sum_{i=1}^k \frac{m_i}{M} J_{s_i}$ , где  $J_s$  – термодинамический удель-

ный импульс топлива,  $J_{s_i}$  – термодинамический удельный импульс бинарных смесей,  $k$  – количество бинарных смесей;  $m_i$  – молекулярная масса бинарной смеси,  $M$  – молекулярная масса топлива.

В настоящее время наиболее широко используемыми компонентами в составах СТРТ являются ПХА, аммония динитрамид (АДНА) и октоген. Вид окислителя и его количество определяют уровень энергомассовых и баллистических характеристик, температуру и состав продуктов сгорания. Широко используемые базовые малометаллизированные составы создаются на основе энергоемких компонентов (АДНА, алюминия и гидроксида алюминия), освоенных отечественной промышленностью (табл. 1).

Повышение энергомассовых характеристик СТРТ возможно за счет введения новых энергоемких и высокоплотных компонентов отечественного производства, наиболее перспективным из которых является детонационный наноалмаз. Введение в состав топливной композиции ДНА позволяет создать безметальное СТРТ повышенной плотности, дает возможность сделать его экологически безопасным, отказаться от использования в топливе алюминия или его гидроксида и избежать потерь удельного импульса на двухфазность истечения.

Таблица 1

**Принципиальный состав и основные характеристики компонентов СТРТ**

**Table 1. Principal composition and basic characteristics of STRT components**

Компоненты и характеристики		Безметалльные	Металл содержащие
Содержание, %:	перхлората аммония	75-85	10-30
	АДНА	до 50	-
	октогена	до 75	30-50
	ГСВ активного	25-30	15-20
	алюминия	-	20-22
$J_s, (P_k/P_a = 4,0/0,1 \text{ МПа}), \text{ кгс} \cdot \text{с}/\text{кг}$		200,0-230,0	250,0-255,0
$J_v, (P_k/P_a = 4,0/0,1 \text{ МПа}), \text{ кгс} \cdot \text{с}/\text{дм}^3$		350-400	470-480
$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$		1550-1700	1850-1900
$T_k, \text{ К}$		2500-3000	3600-3900

Для оценки эффективности влияния ДНА на характеристики СТРТ введение в эталонный состав наноалмазных частиц производилось за счет уменьшения процентного содержания ПХА, а содержание АГСВ оставалось неизменным. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Анализ расчетных данных свидетельствует о повышении плотности состава и температуры в

камере сгорания, и как следствие, приводит к повышению скорости истечения продуктов горения (ПГ). При введении каждых 0,5% наноуглерода в состав эталонного топлива температура в камере сгорания увеличивается в среднем на 80 К, а скорость истечения на 40-50 м/с.

Таблица 2

**Влияние ДНА на термодинамические характеристики топливного состава. Энтальпия**

«ДНА» = 41,173 кДж/моль

**Table 2. DND influence on the thermodynamic characteristics of the fuel composition. Enthalpy**

"DND"=41.173 kJ/mol

№	Состав СТРТ	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	$T_k, \text{ К}$	$W, \text{ м}/\text{с}$	$W_{\text{объем}}, \text{ г} \cdot \text{м}/\text{с} \cdot \text{см}^3$
1	ПХА	1,950	1399	1468	2862,6
2	Состав эталонный	1,845	2342	1935	3570
3	Состав + 0,5%ДНА	1,849	2428	1974	3650
4	Состав + 1%ДНА	1,850	2510	2012	3722
5	Состав + 2%ДНА	1,860	2658	2081	3871
6	Состав +4%ДНА	1,877	2888	2201	4131
7	Состав + 6%ДНА	1,893	3033	2291	4337
8	Состав +8%ДНА	1,910	3110	2334	4458
9	Состав + 10%ДНА	1,926	3128	2328	4484

Максимальному значению массовой скорости истечения ПГ соответствует введение в эталонный состав 8% наноуглерода, при этом плотность состава возрастает до 1,910 г/см<sup>3</sup>, а массовая и объемная скорость истечения ПГ составляет 2334 м/с и 4458 г·м/с·см<sup>3</sup> соответственно. Дальнейшее увеличение содержания наноуглерода в топливном составе приводит к снижению скорости истечения ПГ.

Для определения достижимых уровней энергомассовых характеристик перспективных СТРТ был выбран перечень энергоемких, высокоплотных компонентов. Из числа доступных и используемых в настоящее время компонентов составлены бинарные топливные композиции и проведена их оптимизация по плотности и скорости истечения продуктов сгорания (удельному импульсу) [4]. В качестве одного из базовых компонентов использовался ДНА, имеющий положительную энтальпию образования и высокую плотность равную ( $\rho = 3,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Введение в состав топливной композиции ДНА позволяет создать безметальное СТРТ, что дает возможность отказаться от применения в составе топлива алюминия или его гидроксида, а в сочетании с высокоэффективными бинарными смесями – обеспечить удельные параметры безметального топлива на уровне общепринятых металлизированных составов. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

## Оптимизация бинарных безметаллических топливных композиций

Table 3. Optimization of the binary metal-free fuel compositions

№	Топливная композиция	Соотношение компонентов, %	T, K	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$J_s$ , (кгс·с)/кг	$J_v$ , (кгс·с)/дм <sup>3</sup>
1	ПХА/ДНА	88/12	3008	2,051	229,6	470,9
2	ПХА/октоген	10/90	3281	1,915	254,5	487,4
4	Биснитрофуразаниловый эфир/ДНА	97/3	3773	1,930	251,7	485,7
5	АДНА/ДНА	91/9	3043	1,900	244,9	465,2
6	Метилтринитроэтил нитрамин/ДНА	98/2	3422	1,816	257,1	466,9
7	Биснитрофуразанил/ДНА	98/2	3900	1,858	258,0	479,4
8	Биснитрофуразаниловый эфир/Октоген	39/61	3466	1,903	256,3	487,7
9	АДНА/Октоген	28/72	3270	1,880	256,9	482,9

Предельно достижимый уровень удельно-го импульса безметаллических СТРТ в настоящий момент  $J_s = 200,0-230,0$  кгс с/кг, а для содержащих металлическое горючее, без учета потерь на двухфазность истечения [5, 6], около  $J_s = 250,0-255,0$  кгс с/кг ( $J_v \leq 480$  кгс с/дм<sup>3</sup>).

Исходя из принципиального состава СТРТ и ограничений, накладываемых технологическими, энергомассовыми и эксплуатационными требованиями, можно составить эффективные топливные композиции с максимальными энергомассовыми характеристиками [4]. Результаты расчетов оптимальных топливных композиций с перспективными компонентами представлены в табл. 4.

Анализ результатов расчетов бинарных топливных композиций АГСВ/ПХА и ДНА/ПХА указывает на оптимальное соотношение компонентов (табл. 4, смеси 1, 2) с соответствующими эффективными энергомассовыми характеристиками. Введение ДНА в бинарную композицию с АГСВ (табл. 4, смесь 3), требует увеличения содержания ПХА при фиксированном содержании АГСВ, что позволяет создать трехкомпонентный

состав (АГСВ – 18%, ПХА – 73,5%, ДНА – 8,5%), дающий максимально эффективные характеристики. Формирование топливной композиции, имеющей в своем составе октоген, определяется технологическими особенностями введения данного компонента с учетом полученных оптимальных соотношений бинарных смесевых составов. Данный подход обеспечивает формирование эффективных топливных композиций на основе АГСВ (табл. 4, смеси 4-6), имеющих в своем составе ДНА, а также такие компоненты СТРТ как АДНА и октоген.

Таблица 4

Результаты оптимизации топливных композиций  
Table 4. Results of optimisation of the fuel compositions

№	Топливная композиция	Оптимальное соотношение компонентов, %	T, K	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$J_s$ , (кгс·с)/кг	$J_v$ , (кгс·с)/дм <sup>3</sup>
1	АГСВ/ПХА	67/37	3119	1,654	242,1	400,4
2	ДНА/ПХА	12/88	3008	2,05	229,6	470,8
3	ДНА/ПХА/АГСВ	8,5/73,5/18	3111	1,92	233,2	447,7
4	ДНА/АГСВ/ПХА/октоген	4,5/18/47,5/30	3179	1,87	241,6	451,7
5	ДНА/АГСВ/АДНА	5,6/76,4/18	3121	1,81	246,2	445,6
6	ДНА/АГСВ/АДНА/октоген	3,0/18/57,5/21,5	3190	1,80	251,1	451,9

## ВЫВОДЫ

Проведенное моделирование составов СТРТ и анализ полученных результатов показали, что детонационные нанодиазмы обладают широким спектром свойств, удовлетворяющих требованиям к компонентам твердых ракетных топлив и обладающих высокой стойкостью и инертностью по отношению к агрессивным химическим проявлениям окислителей.

Полученные результаты исследований подтверждают возможность выбора перспективных смесевых составов, использующих ДНА в качестве эффективного компонента СТРТ, и представляют практический интерес для проектирования и изготовления перспективных твердых ракетных топлив, содержащих наночастицы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003. 271 с.
2. Gorbachev V., Shevchenko N. Influence of nanodiamond on combustion of anozite. XII International simposium of

## REFERENCES

1. Danilenko V.V. Synthesis and sintetring of diamonds with explosion. M.: Energoatomizdat. 2003. 271 p. (in Russian).
2. Gorbachev V., Shevchenko N. Influence of nanodiamond on combustion of anozite. XII International simposium of

- explosive production of new materials. Cracow-2014. P. 191-192.
3. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Даниленко В.В., Бланк В.Д., Голубев А.А., Дерibas А.А.** *Конструкции из композиционных материалов.* 2014. № 3. С. 33-39,
  4. **Жуков Б.П.** Краткий энциклопедический словарь. Энергетические конденсированные системы. М.: Янус-К. 2000. 596 с.
  5. **Павловец Г.Я., Цуцуран В.И.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Министерство обороны РФ. 2009. 248 с.
  6. **Цуцуран В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А.** Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: МО РФ. 1999. 332 с.
  7. **Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Агульчанский К.А.** *Изв. РАН.* 2014. Вып. 2. С. 37- 42.
3. **Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Ubey - Volk E.Yu., Danilenko V.V., Blank V.D., Golubev A.A., Deribas A.A.** *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov.* 2014. N 3. P. 33-39 (in Russian).
  4. **Zhukov B.P.** Short encyclopaedic dictionary. The power condensed systems. M.: Janus-K. 2000. 596 p. (in Russian).
  5. **Pavlovets G.Ya., Tsutsuran V.I.** Physical and chemical properties of gunpowders and rocket fuels. M: the Ministry of Defence of RF. 2009. 248 p. (in Russian).
  6. **Tsutsuran V. I, Petrukhin N.V., Gusev S.A.** Military analysis of state and prospect of development of rocket fuels. M.: RF MO. 1999. 332 p. (in Russian).
  7. **Gorbachev V.A., Ubeiy-Volk E.Y., Agul'chanskiy K.A.** *Novosti RAN.* 2014. N 2. P. 37- 42 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 25.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 25.07.2016*

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

<b>Емельянова Т.Ю., Кашкина Л.В., Кулагин В.А., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Немцев И.В., Редькин В.Е.</b>	
Влияние добавок глобулярного углерода на реологические свойства водоугольных суспензий .....	5
<b>Караева А.Р., Жукова Е.А., Урванов С.А., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З.</b>	
Модификация поверхности двустенных углеродных нанотрубок фуллереном C <sub>60</sub> .....	12
<b>Садовой В.Ю., Бланк В.Д., Терентьев С.А., Тетерук Д.В., Трошиев С.Ю.</b>	
Исследование влияния кристаллографического направления синтетического монокристалла алмаза на коэффициент вторичной электронной эмиссии .....	21
<b>Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Бородина Т.И., Киселев В.И., Шаталова Т.Б., Рабаданов К.Ш.</b>	
Образование наноструктур в результате гомогенной нуклеации углерода, получаемого в термической плазме при атмосферном давлении .....	27
<b>Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К.</b>	
Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода .....	34
<b>Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Голубев А.А., Кириченко А.Н., Ефремов В.П.</b>	
Свойства и фазовый состав поверхности детонационных наноалмазов .....	40

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,  
теоретические основы)

<b>Рахметулина Л.А., Яковлев А.В., Финаенов А.И., Неверная О.Г., Закирова С.М.</b>	
Беспалладиевая активация поверхности диэлектриков и углеродных материалов солями одновалентной меди .....	45
<b>Седловец Д.М., Князев М.А.</b>	
Селективный рост графеноподобных пленок на диэлектрических подложках .....	51
<b>Соколов Е.Г., Артемьев В.П., Озолин А.В.</b>	
Получение алмазно-металлических композитов с помощью припоев, содержащих тугоплавкие наполнители .....	56
<b>Сенють В.Т., Жорник В.И., Парницкий А.М., Валькович И.В.</b>	
Изучение структуры поликристаллов на основе алмазных микропорошков после модифицирования карбидообразующими элементами .....	60
<b>Тетерук Д.В., Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Корнилов Н.В., Лупарев Н.В., Кириченко А.Н.</b>	
Подавление синтеза алмаза на торцевой поверхности подложки в процессе газофазного осаждения .....	64

<b>Шульженко А.А., Яворска Л., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Романко Л.А.</b> Электропроводящий поликристаллический сверхтвердый материал на основе алмаза и n-слойных графенов .....	69
<b>Яфаров Р.К.</b> Получение и свойства новых нанокomпозиционных углеродных материалов .....	75
<b>Лобанов С.В., Федоров И.А., Шешин Е.П.</b> Разработка технологии изготовления композитных катодов методом прессования пирографита с тройным карбонатом .....	81
<b>Вохмянин Д.С.</b> Влияние медного подслоя на зарождение алмазных кристаллов на поверхности карбида вольфрама.....	85
<b>Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривонос О.И.</b> Влияние химической обработки на свойства углерод-минеральных материалов из сапропеля .....	90
<b>Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Шевченко Н.В., Голубев А.А.</b> Детонационный наноалмаз – как перспективный компонент смесевых твердых ракетных топлив.....	96

## CONTENTS

### CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

<b>Yemelyanova T.Yu., Kashkina L.V., Kulagin V.A., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Nemtsev I.V., Red'kin V.E.</b>	
Effect of globular carbon addition on rheological properties of coal-water suspension .....	5
<b>Karaeva A.R., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Senatulin B.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z.</b>	
Modification of surface of double wall carbon nano tubes by fullerene C <sub>60</sub> .....	12
<b>Sadovoy V.Yu., Blank V.D., Terentiev S.A., Teteruk D.V., Troshchiev S.Yu.</b>	
Crystallographic orientation influence on secondary electron emission coefficient of a single crystal of synthetic diamond .....	21
<b>Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Borodina T.I., Kiselev V.I., Shatalova T.B., Rabadanov K.S.</b>	
Formation of nano structures in result of homogenous nucleation of carbon obtained in thermal plasma under atmospheric pressure .....	27
<b>Khabibullina I.A., Sitnikov N.N., Kazakov V.A., Sigalaev S.K.</b>	
Simultaneous thermal analysis and raman spectroscopy as complementary methods of diagnostics of carbon allotropic forms .....	34
<b>Shevchenko N.V., Gorbachev V.A., Chobanyan V.A., Sigalaev S.K., Rizakhanov R.N., Golubev A.A., Kirichenko A.N., Efremov V.P.</b>	
Properties and phase composition of detonation nanodiamonds surface .....	40

### CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

<b>Rakhmetulina L.A., Yakovlev A.V., Finayenov A.I., Nevernaya O.G., Zakirova S.M.</b>	
Palladium free activation of dielectrics surfaces and carbon materials with salts of monovalent copper .....	45
<b>Sedlovets D.M., Knyazev M.A.</b>	
Selective growth of thin carbon films on dielectrics substrates.....	51
<b>Sokolov E.G., Artemyev V.P., Ozolin A.V.</b>	
Obtaining diamond-metal composites by means of brazes containing refractory fillers.....	56
<b>Senyut V.T., Zhornik V.I., Parnitsky A.M., Val'kovich I.V.</b>	
Studying of polycrystals structure based on diamond micropowders after modifying by carbide-forming elements .....	60
<b>Teteruk D.V., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Kornilov N.V., Luparev N.V., Kirichenko A.N.</b>	
Suppression of cvd diamond growth on side face of substrate in process of gas-phase precipitation.....	64
<b>Shul'zhenko A.A., Jaworska L., Sokolov A.N., Gargin V.G., Romanko L.A.</b>	
Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphenes.....	69

**Yafarov R.K.**

Receiving and properties of new nano composite carbon materials.....75

**Lobanov S.V., Fedorov I.A., Sheshin E.P.**

Developing manufacturing technology of composite cathodes with method of pressing pyrolytic graphite with triple carbonate .....81

**Vokhmyanin D.S.**

Influence of copper sublayer on nucleation of diamond crystals on surface of tungsten carbide .....85

**Terekhova E.N., Lavrenov A.V., Krivonos O.I.**

Effect of chemical treatment on properties of carbon-mineral materials from sapropel .....90

**Gorbachev V.A., Ubeiy-Volk E.Yu., Shevchenko N.V., Golubev A.A.**

Detonation nanodiamond as prospective component of composite solid propellants .....96

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

**Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:**

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. **В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения**, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. **Структура статьи.** В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем название статьи, расширенная аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

**СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ**

**Оформление литературных ссылок**

**Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

### ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.  
Например: **Мартьянов М.М.** Метод определения химического состава. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*не переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаются запрещается.

*При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»*

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles.* 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

#### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.
2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.
3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.
4. **Графические материалы выполняются черно-белыми!** Графики принимаются в редакторах **MS Excel, Origin**, структурные формулы в **ChemWind**. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате **jpg, tif**, разрешением для черно-белых **300 dpi**, серых **450 dpi**.

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **11 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min)** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**