



УДК 541.124.16, 546.26

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УЛЬТРА-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

М.С. Комленок, А.А. Хомич

Институт Общей Физики им. А.М.Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991, Россия, e-mail: komlenok@nsc.gpi.ru

Аннотация. Представлены результаты термогравиметрического анализа (ТГА) ультра-нанокристаллических алмазных пленок, полученных при разных концентрациях азота (0-25%) в газовой смеси при осаждении. Показано, что полученный с помощью ТГА фазовый состав хорошо согласуется с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния. Изучена окислительная стабильность пленок и установлено количественное соотношение между фазами.

Ключевые слова: ультра-нанокристаллическая алмазная пленка, окисление, термогравиметрия.

Введение. Научные достижения за последнее десятилетие в области синтеза низко-размерных углеродных материалов таких как: фуллерены, нанотрубки, графен и нанокристаллические алмазы, предоставили возможность для конструирования оптических и электронных устройств нанометрового масштаба [1, 2]. Особое внимание уделяется ультра-нанокристаллическим алмазным (УНКА) пленкам, обладающим уникальными свойствами химической инертности и биосовместимости [3], высокой коррозионной и износостойкости, твердости и проводимости [4]. Свойства алмазных пленок существенно зависят от условий их осаждения. Осаждение УНКА пленок проводится обычно в СВЧ плазмохимическом реакторе с использованием смеси $Ar/CH_4/H_2$. Добавление азота в смесь во время осаждения приводит к образованию алмазных наностержней (АНС) с диаметром 5-6 нм, длиной до 100 нм, обернутых в несколько слоев графита [5]. Ожидается, что отделенные от графитовой фазы АНС будут обладать уникальными механическими и электронными свойствами, в частности предсказано, что предельные значения хрупкости разрушения и жесткости для АНС с радиусом более 1-3 нм превысят аналогичные значения для углеродных нанотрубок [6]. Электронная структура АНС была рассчитана Barnard et al [7]. Было обнаружено, что запрещенная зона АНС уже кристаллического алмаза, более того зависит от морфологии поверхности, диаметра и ориентации главной оси. Поэтому методы модификации структуры и удаления УНКА пленок, в основном химические и термические, широко обсуждаются в литературе [5, 8].

В данной работе исследуется температурная стабильность и фазовый состав УНКА пленок с помощью метода термогравиметрии (ТГ). До проведения ТГ измерений образцы анализировались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

1. Эксперимент. УНКА пленки осаждались в СВЧ плазмохимическом реакторе (2.45 ГГц) с использованием смеси $Ar/CH_4/H_2$ на полированные кремниевые подложки

(детально описано в [9]). Было выращено 4 типа пленок с различным содержанием азота в смеси (0%, 12%, 20% и 25%). Увеличение концентрации азота в газовой смеси во время роста пленок приводит к увеличению содержания sp^2 фазы в пленке [10] и изменению оптических и тепловых свойств [11]. Модификация структуры и состав пленки анализировались с помощью КР спектроскопии (длина волны возбуждения 488 нм).

ТГ измерения УНКА пленок проводились на установке SDT Q600 (TA Instruments) в диапазоне температур от комнатной до 1300°C со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере смеси $N_2:O_2$ в соотношении 80:20. Кремниевая подложка пленок не удалялась, проведенные эксперименты показали, что с ней не происходит никаких изменений в этом интервале температур.

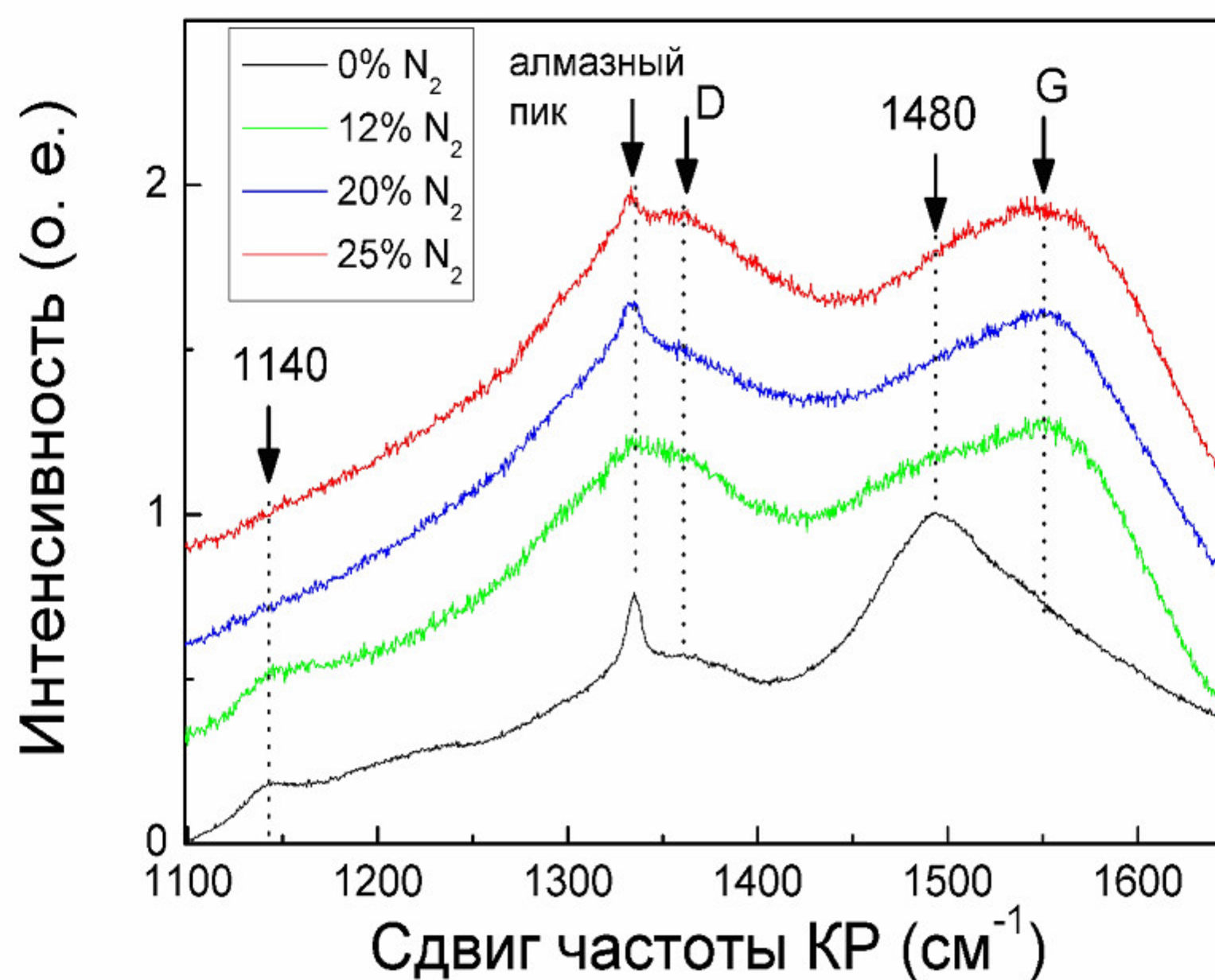


Рис. 1. КР спектры УНКА пленок различной степени легирования N_2 .

2. Результаты и обсуждение. В КР спектрах УНКА пленок (рис.1) присутствуют следующие характерные линии: алмазный пик (1332 см^{-1}); D (1360 см^{-1}) и G (1550 см^{-1}) полосы относятся к колебаниям С-С связей с гибридизацией sp^2 ; пики на 1140 см^{-1} и 1480 см^{-1} обусловлены колебательными модами транс-полиацетилена. Угол наклона спектра, представленного на рис. 1, связан с люминесценцией, вызванной структурными дефектами алмаза [12]. В КР спектре нелегированной азотом (0% N_2) пленке присутствуют все линии, однако D и G полосы выражены очень слабо, что говорит о малом содержании графитовой фазы. Увеличение концентрации азота до 12% приводит к заметному росту D и G полос, что говорит о значительном содержании графитовой фазы в пленках. При дальнейшем увеличении концентрации азота до 20% происходит заметное уширение алмазной линии и значительное уменьшение пиков на 1140 см^{-1} и 1480 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении содержания транс-полиацетилена.

На рис. 2 представлена зависимость изменения веса пленок от температуры нагрева. Данные кривые были получены путем вычитания оставшегося веса подложки из веса всего образца, при этом считалось, что пленка сгорала полностью. Из рисунка видно, что окисление пленки легированной 12% N_2 проходит в два этапа, а остальных пленок в один. Таким образом, для нелегированной азотом пленки доминирующей фазой является алмазная (нанокристаллический алмаз), для легированных 20% и 25% N_2 – графитовая. А в легированной 12% N_2 пленке содержатся обе фазы, что хорошо согласуется с результатами спектроскопии КР. По отношению высот ступеней на рис. 2 можно определить соотношение содержания алмазной и графитовой фазы в пленке. Полученное значение составляет 4:1. Для определения температуры начала процесса окисления различных фаз УНКА пленок были построены кривые производной изменения веса, представленные на рис. 3. В случае легированных 20% и 25% N_2 и нелегированной пленки наблюдается по одному пику, начало которого в первом случае составляет 500°C , во втором – 650°C . Особо выделяется кривая для легированной 12% N_2 пленки – в ней присутствуют оба пика, однако на каждый из них накладывается еще по одному пику, которые затягивают процесс окисления каждой из фаз. Такое поведение может быть объяснено размерным эффектом, т.е. в пленке присутствуют кристаллиты алмаза и графита различного размера. Также по кривым производной изменения веса можно определить температурную стабильность УНКА пленок. В случае нелегированной азотом пленки температура начала процесса окисления составляет 650°C . Легирование азотом приводит к снижению порога окисления до 500°C , что согласуется с КР спектрами на рис. 1 и другими методами исследования, подтверждающими увеличение графитовой фазы в УНКА пленках при увеличении концентрации азота [11].

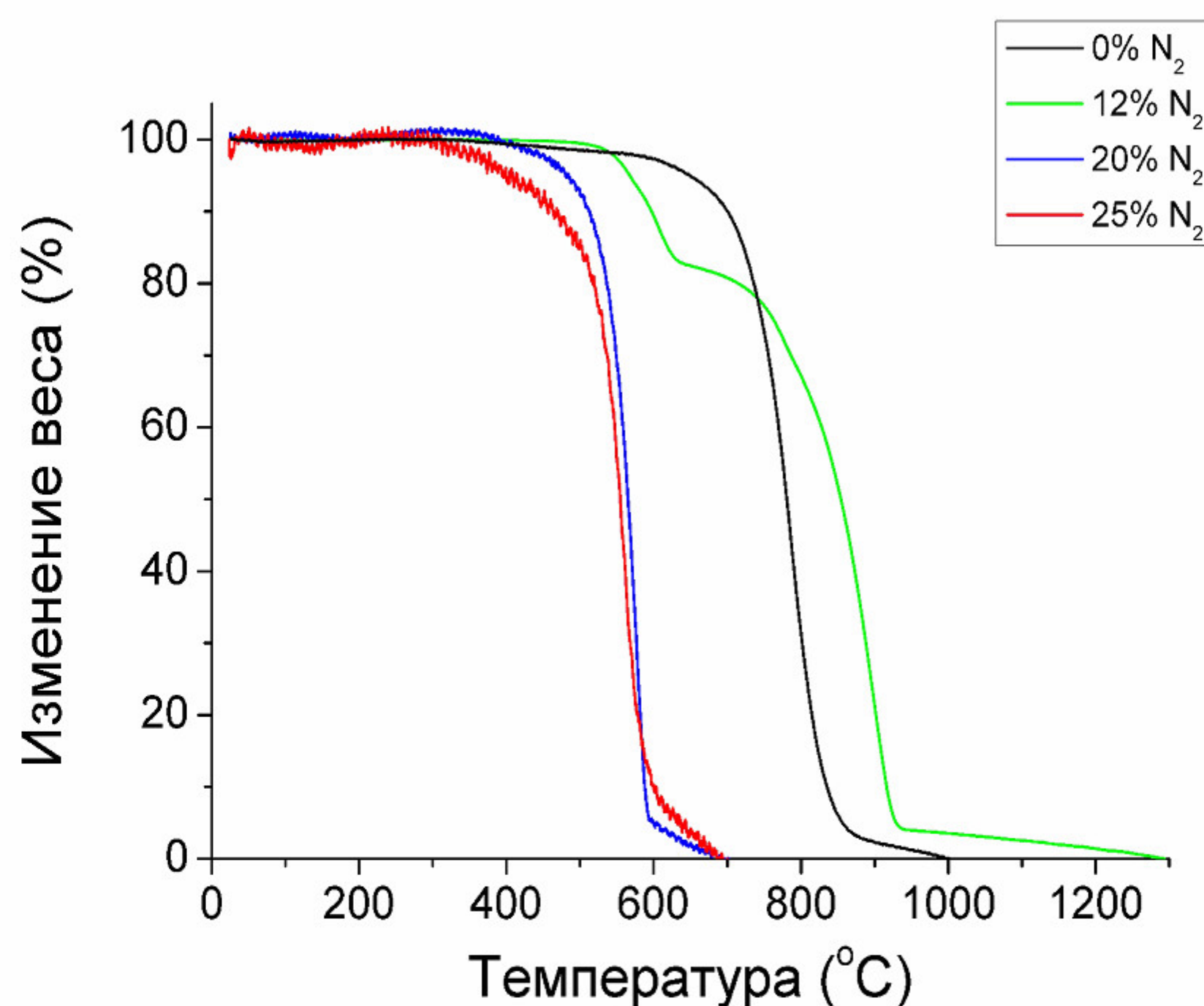


Рис. 2. Зависимость изменения веса УНКА пленок от температуры нагрева.

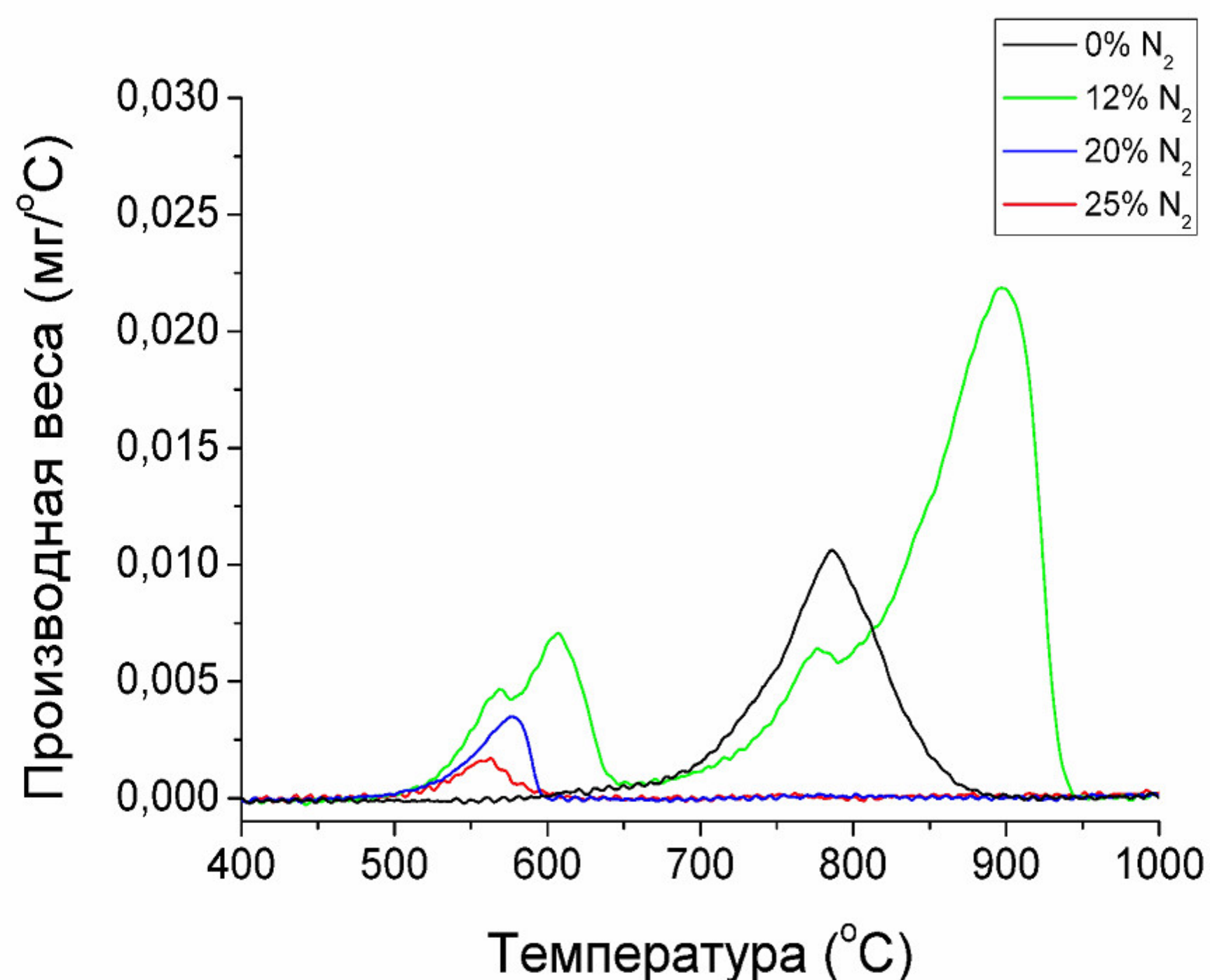


Рис. 3. Зависимость производной изменения веса УНКА пленок от температуры нагрева.

Заключение. В работе исследована температурная стабильность УНКА пленок и ее зависимость от легирования азотом. Получено, что нелегированная азотом пленка начинает окисляться при температуре 650°C, а легированные – при 500°C. Установлено, что для нелегированной пленки доминирующей фазой является алмазная (нанокристаллический алмаз), для легированных азотом с концентрацией 20% и 25% – графитовая. В легированной же 12% N₂ пленке содержатся алмазная и графитовая фазы в соотношении 4:1.

Работа выполнена в рамках ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Литература

1. Il'ichev N.N., Obraztsova E.D., Pashinin P.P., Konov V.I., Garnov S.V. // Quantum Electronics. – 2004. – 34(9). – P.785-786.
2. Williams O.A. // Semicond. Sci. Technol. – 2006. – 21. – R49.
3. Yang W., Auciello O., Butler J.E., Cai W., Carlisle J.A., Gerbi J.E., Gruen D.M., Knickerbocker T., Lasseter T., Russell J.N., Smith L.M., Hamers R.J. // Nat. Mater. – 2002. – 1. – P.253.



4. Konicek A.R., Grierson D.S., Gilbert P.U.P.A., Sawyer W.G., Sumant A.V., Carpick R.W. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – 100;23. – P.235502/1-4.
5. Vlasov I.I., Lebedev O.I., Ralchenko V.G., Goovaerts E., Bertoni G., Van Tendeloo G., Konov V.I. // *Adv. Mater.* – 2007. – 19. – P.4058-4062.
6. Shenderova O., Brenner D., Ruoff R. S. // *Nano Lett.* – 2003. – 3. – P.805.
7. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // *Phys. Rev. B.* – 2003. – 68. – P.235407.
8. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I.I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., Khmel'nitskii R. // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – 16;12. – P.2067-2073.
9. Vlasov I.I., Ralchenko V.G., Goovaerts E., Saveliev A.V., Kanzyuba M.V. // *Phys. Status Solidi, A Appl. Res.* – 2006. – 203;12. – P.3028-3035.
10. Birrell J., Gerbi J.E., Auciello O., Gibson J.M., Gruen D.M., Carlisle J.A. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – 93. – P.5606-5612.
11. Vlasov I.I., Goovaerts E., Ralchenko V.G., Konov V.I., Khomich A.V., Kanzyuba M.V. // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – 16. – P.2074-2077.
12. Kulisch W., Popov C., Gilliland D., Ceccone G., Rossi F., Reithmaier J.P. // *Surf. Interface Anal.* – 2010. – 42. – P.1152-1155.

HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS

M.S. Komlenok, A.A. Khomich

A.M. Prokhorov General Physics Institute,
Vavilov St. 38, Moscow, 119991, Russia, e-mail: komlenok@nsc.gpi.ru

Abstract. The results of thermal gravimetric analysis (TGA) of ultrananocrystalline diamond films, grown with different nitrogen concentration (0-25%) in gas mixture during the deposition are presented. It is shown that phase composition received with the help of TGA technique correlates with the results of Raman spectroscopy. Oxidation stability is studied and quantitative relationship between phases is established.

Keywords: Ultra-nanocrystalline diamond film, Oxidation, Thermogravimetry.



УДК 66-963:67.02

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Г.С. Баронин, Д.О. Завражин, А.Г. Попов, М.С. Толстых

Тамбовский государственный технический университет,
ул.Советская, 106, Тамбов, 392000, Россия, e-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние СВЧ-излучения на процесс твердофазной экструзии полимер-углеродных нанокомпозитов. Проведена сравнительная оценка эксплуатационных характеристик композиционных материалов. Показано, что сочетание методов твердофазной технологии с дополнительной СВЧ-обработкой полимер-углеродных нанокомпозитов позволяет получать изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: твердофазная экструзия, ПЭВП, углеродные наноструктурные материалы, модифицированные полимер-углеродные материалы, СВЧ-обработка.

Введение

Переработка полимеров методами пластического деформирования в твердом состоянии заимствована из технологии обработки металлов давлением в твердой фазе. Параметрами твердофазной плунжерной экструзии являются экструзионное отношение $\lambda_{\text{экс}}$, температура материала, давление выдавливания $P_{\text{ф}}$, угол входного конуса в капилляр, длина капилляра и наличие модифицирующих добавок. [1].

В ряде работ [2, 3] показана эффективность применения углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок – УНТ и нановолокон - УНВ) для модификации структуры и свойств полимеров.

В процессе исследований разработана методика твердофазной экструзии модифицированных полимер-углеродных материалов с использованием предварительного СВЧ-нагрева. [4].

§1. Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)(ГОСТ 16338-85). В качестве модифицирующих веществ применяли углеродные наноструктурные материалы (УНМ) «Таунит» (производства ООО «Нанотехцентр», Россия, г.Тамбов) в виде сыпучего порошка с размером частиц 40-100 нм и технический углерод (сажу) марки К-354 (ГОСТ 7885-86). В качестве заготовок использовали

прутки диаметром 0,005 м и длиной 0,015 м, полученные жидкофазным формованием (ЖФ).

Опыты по твердофазной экструзии (ТФЭ) проводили на экспериментальной установке типа капиллярного вискозиметра с загрузочной камерой диаметром 0,005 м. и экструзионным отношением $\lambda_{\text{экс}}=2,07$. Частота СВЧ-излучения магнетрона 2450 МГц. Выходная мощность 700 Вт. Для исследования структуры и определения удельной скорости поглощения энергии использовался модернизированный дифференциальный сканирующий калориметр DSC-2 фирмы Perkin Elmer.

§2. Результаты исследований

Применение СВЧ-обработки позволяет за десятки секунд прогреть заготовку до оптимальной температуры переработки, снижая необходимое давление формования на 10-20% (рис. 1). При оценке прочностных показателей в условиях срезающих напряжений после обработки по заданной методике показано повышение прочностных характеристик материала до 30 % в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ (рис. 2).

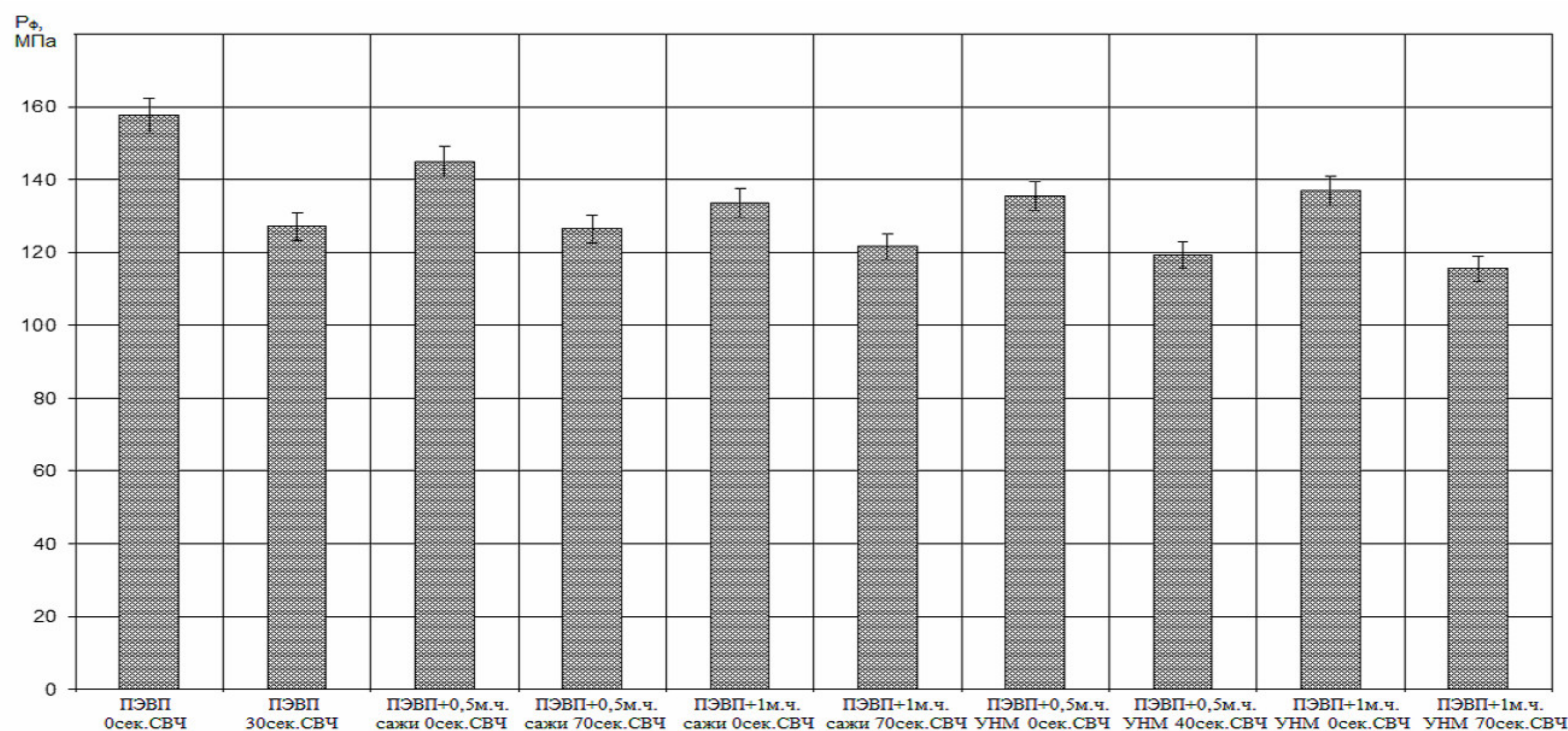


Рис. 1. Диаграмма зависимости необходимого давления твердофазного формования от времени СВЧ-нагрева. $\lambda_{\text{экс}} = 2,07$, $T_{\text{экс}} = 298$.

Сравнительные механические характеристики исходных полимеров и композитов на их основе представлены в табл. 1. Хорошо прослеживается влияние на прочностные характеристики как введение УНМ, так и комплексного воздействия модификатора, твердофазной технологии и СВЧ-излучения. В том числе, полученные полимер-углеродные

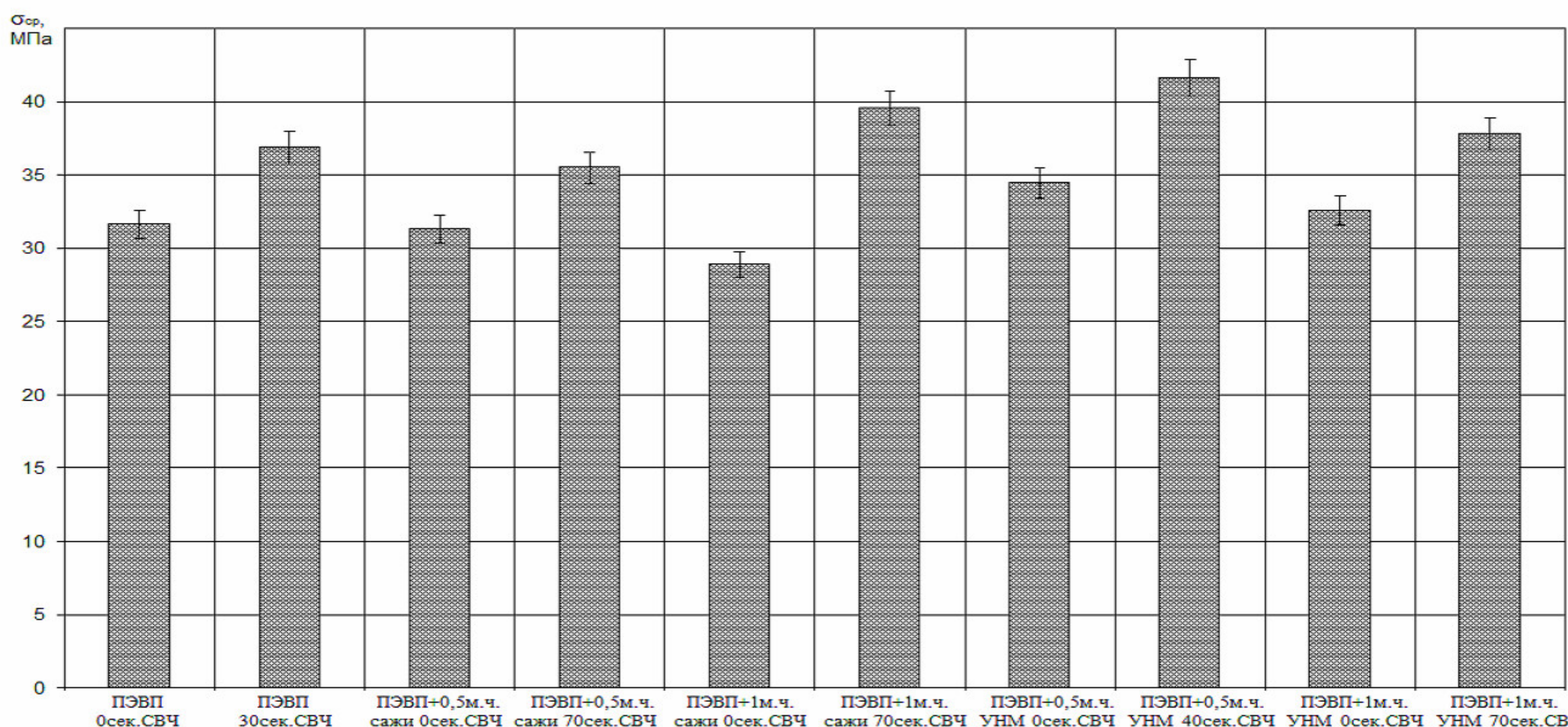


Рис. 2. Диаграмма изменения прочностных характеристик в условиях срезающих напряжений $\tau_{ср}$ в зависимости от времени СВЧ-нагрева композиций, полученных ЖФ и прошедших ТФЭ при $\lambda_{экс} = 2,07, T_{экс} = 298$.

наноконпозиты имеют более высокий модуль упругости при растяжении в сравнении с исходным полимером.

Для полимер-углеродных наноконпозитов на основе ПЭВП, прошедших твердофазное формование отмечено резкое снижение относительного удлинения при разрыве. Внесение углеродных модификаторов, вероятно, приводит к разрыхлению структуры полимерной матрицы с одновременным снижением эластичности материала. При этом, в результате модификации материала значительно повышаются его прочностные характеристики.

Для изучения термодинамических и теплофизических свойств материалов был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3).

На рис. 3 представлены термограммы исходного ПЭВП (1), исходного ПЭВП при 30 сек. СВЧ-обработки (2) и модифицированного материала ПЭВП+1 масс.част. УНМ 70 сек. СВЧ-обработки (3) и ПЭВП+1 масс.част. сажи 70 сек. СВЧ (4). Все кривые имеют схожий характер, типичный для кристаллизующихся полимеров. Для всех материалов на основе ПЭВП отмечен температурный интервал плавления (410-418 К). Отмечено некоторое снижение удельной скорости поглощения энергии саженалполненных образцов. Таким образом, саженалполненные композиты менее стойки к температурным воздействиям, в отличие от прочих исследованных.

Таблица 1

Сравнительные механические характеристики модифицированных материалов при растяжении в зависимости от состава и времени СВЧ-обработки.

	Предел текучести, σ_t , МПа	Предел прочности при разрыве, σ_r , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ε_r , %	Модуль упругости, E , МПа
ПЭВП исх, ЖФ	23,122	14,722	3385,7	4,934
ПЭВП+1 масс.част.УНМ, ЖФ	22,862	14,202	3533,8	4,443
ПЭВП+1 масс.част.сажи, ЖФ	22,909	14,11	3756,7	5,432
ПЭВП исх, ТФЭ, 0 сек. СВЧ	33,09	25,195	4935,6	5,968
ПЭВП исх, ТФЭ, 30 сек. СВЧ	34,869	27,442	4695,8	6,248
ПЭВП+1 масс.част.УНМ, ТФЭ, 0 сек. СВЧ	36,663	36,663	2862,6	5,12
ПЭВП+1 масс.част.УНМ, ТФЭ, 70 сек.СВЧ	38,63	38,63	2567,5	5,562
ПЭВП+1 масс.част.сажи, ТФЭ, 0 сек. СВЧ	37,87	37,87	2763,1	5,237
ПЭВП+1 масс.част.сажи, ТФЭ, 70 сек.СВЧ	37,22	37,22	2761,5	5,67

Выводы

1. Применение волокнистых наноматериалов (УНТ, УНВ) в сравнении с техническим углеродом (сажей) более эффективно в связи с их высокими проводящими свойствами (однородным переносом энергии по всей длине волокна) и, как следствие, модификацией более глубоких слоев полимерной матрицы.

2. Сочетание методов твердофазной технологии получения изделий с объемной обработкой СВЧ-излучением позволяет значительно ускорить процесс модификации полимерных материалов по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий, улучшаются эксплуатационные характеристики: повышение прочностных показателей в условиях срезающих напряжений до 30 %, повышение предела текучести до 50%, предела прочности при разрыве – до 200%. При этом теплоемкость созданных материалов остается практически неизменной.

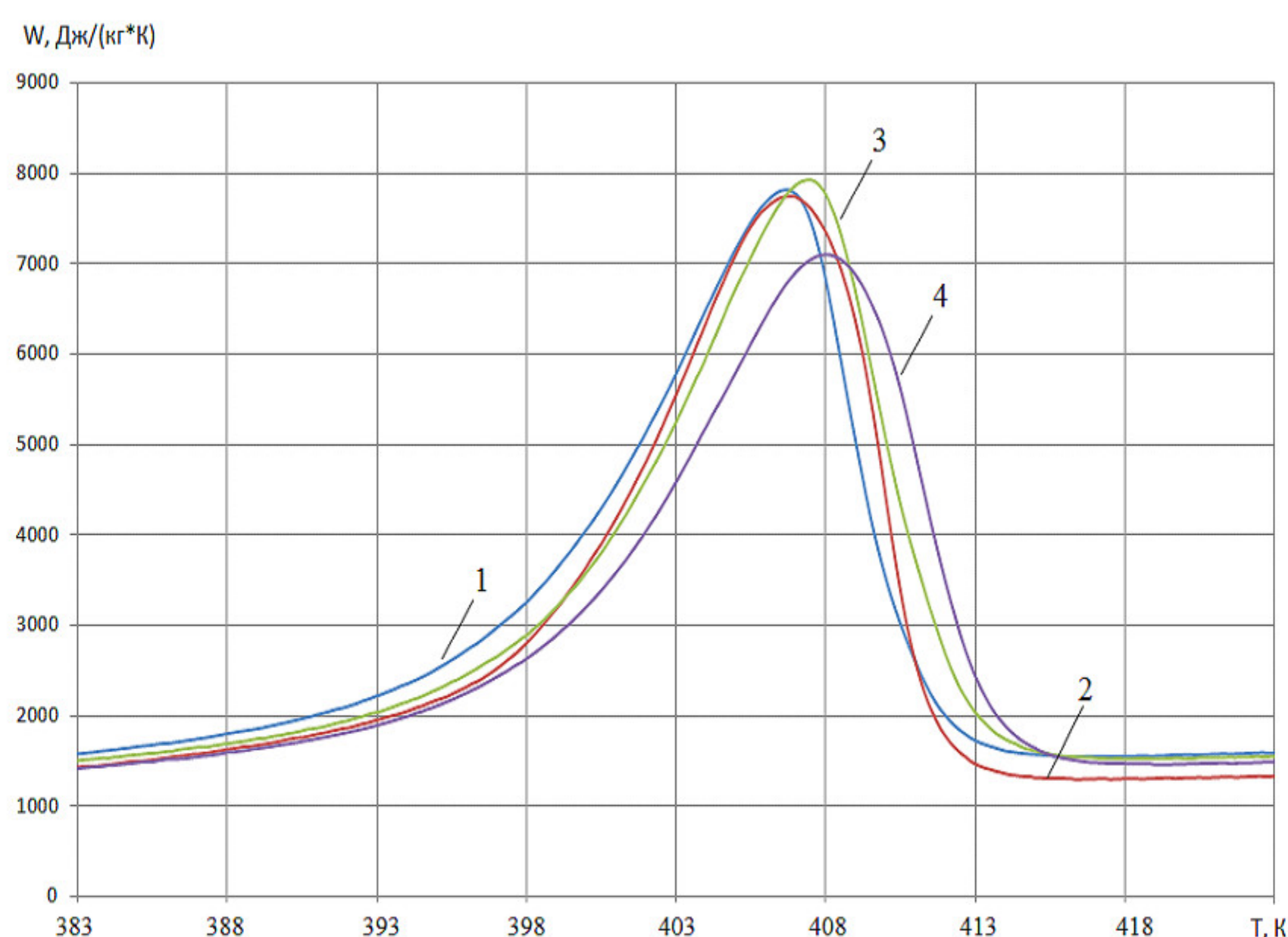


Рис. 3. Зависимость удельной скорости поглощения энергии образцов исходного ПЭВП(1), исходного ПЭВП при 30 сек. СВЧ-обработки(2) и модифицированного ПЭВП+1 масс.част. УНМ 70 сек. СВЧ-обработки(3) и ПЭВП+1 масс.част. сажи 70 сек СВЧ(4) от изменения температуры.

Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (Госконтракт № 14.740.12.0865 по обобщенной теме «Исследование новых конструкционных и функциональных материалов и технологий их обработки») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Литература

1. Баронин Г.С. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы / Г.С. Баронин и др. – М.: Машиностроение-1, 2002. – 320 с.
2. Раков Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками // Рынок легкой промышленности. – 2007. – №48.
3. Елецкий А.В. Упрочнение полимеров однослойными углеродными нанотрубками // www.nanometer.ru, 2007, №9.
4. Пат. 2361733 РФ, В 29 С 39/00 Способ формования термопластов / Баронин Г.С., Завражин Д.О., Дмитриев В.М., Ткачев А.Г., Иванов С.А. и др. ГОУ ВПО ТГТУ. - №2007128686/12, заявл. 25.07.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. №20.



**EFFECT OF MICROWAVE RADIATION ON THE FORMATION
OF STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
OF MODIFIED POLYMER - CARBON MATERIALS
IN SOLID EXTRUSION**

G.S. Baronin, D.O. Zavrazhin, A.G. Popov, M.S. Tolstykh

Tambov State Technical University,
Sovetskaya St., 106, Tambov, 392000, Russia, e-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

Abstract. The effect of microwave radiation on the process of solid-state extrusion of polymer-carbon nanocomposites. A comparative evaluation of the performance of composite materials. It is shown that a combination of methods of solid-state technology with additional microwave processing of polymer-carbon nanocomposites yields products with improved performance.

Keywords: solid- phase extrusion, HDPE, carbon nanostructured materials, polymer-modified carbon materials, microwave processing.