

На правах рукописи

Ан Владимир Вилорьевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ И  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ (Cu, Zn, Sn, Mo, W) И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ  
ОСНОВЕ ДЛЯ ТРИБОТЕХНИКИ И ФОТОВОЛЬТАИКИ

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в научно-образовательном центре Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант: **Погребенков Валерий Матвеевич**  
доктор технических наук, профессор, профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Официальные оппоненты: **Андреев Олег Валерьевич**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет»

**Маскаева Лариса Николаевна**  
доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Гущин Артем Леонидович**  
доктор химических наук, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН»

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «26» июня 2019 г. в 10:00 часов в конференц-зале (ауд. 443) на заседании диссертационного совета Д212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/290/>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д212.204.05,  
кандидат химических наук

О.В. Яровая

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.** Современный этап научно-технического прогресса связан с решением проблем рационального и эффективного использования материальных и энергетических ресурсов. Одними из приоритетных направлений научно-технического развития Российской Федерации являются индустрия наносистем и энергоэффективность. В этой связи, к основным задачам современного материаловедения относится в том числе и поиск новых методов получения наноструктурных оксидов и халькогенидов переходных металлов, а также композиционных материалов на их основе. Востребованность этих материалов связана с целым комплексом ценных свойств, наличие которых позволяет их применять в широком спектре областей науки и техники. Для наноструктурных оксидов свойственны аномальные значения многих физико-химических параметров (температура спекания, каталитическая активность, селективность) по сравнению с микроструктурными и, тем более, массивными аналогами. При этом они могут проявлять сравнимую химическую инертность, что также является преимуществом в условиях реальной эксплуатации материалов.

Объектами исследования данной диссертационной работы являются наноструктурные оксид цинка, халькогениды меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, а также композиционные трибологические и гетероструктурные полупроводниковые материалы на их основе. Данные оксиды и халькогениды, обладают совокупностью свойств, которые могут быть применены в различных областях, таких как электроника и оптика, ион-чувствительные электроды, солнечная энергетика, топливные ячейки, катализ, триботехника и пассивация. До сих пор имеется постоянный спрос на развитие новых методов и технологий по получению данных материалов с улучшенными свойствами. Выявление закономерностей получения наноструктурных оксидов и халькогенидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама и изменения их свойств в наноструктурном состоянии, а также исследование свойств и эксплуатационных характеристик фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе определяет актуальность настоящей диссертационной работы.

**Степень разработанности темы.** Вопросы получения различных оксидов и халькогенидов металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза очень хорошо изучены для микрокристаллических материалов, однако получение их в наноструктурном состоянии до сих пор носит поисковый характер. Физико-химические основы метода изложены в трудах академика А.Г. Мержанова, М.И. Алымова, Е.А. Левашова, В.Г.Абрамова, В.В. Барзыкина, В.М. Шкиро, И.П. Боровинской. В 1990-х годах начали появляться работы по

использованию нанодисперсных материалов в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Масштабные работы по электровзрывному получению нанодисперсных порошков металлов и их соединений проводились Н.А. Яворским, А.П.Ильиным, Г.В. Ивановым, М.И. Лернером, Е.И. Азаркевичем. В настоящее время ведутся работы как по дальнейшему улучшению электровзрывной технологии, так и по развитию метода получения нанокристаллических оксидов металлов с помощью электроискровой эрозии, который был развит в значительной мере благодаря теоретическим и экспериментальным исследованиям М.А. Луниной, А.А. Хачатуряна. В.Г. Ивановым опубликованы результаты по получению ультрадисперсного дисульфида молибдена методом СВС с использованием ультрадисперсных частиц молибдена, полученных электрическим взрывом проводников. В значительной мере вышеуказанные работы отражают особенности получения некоторых оксидов и сульфидов металлов, например, дисульфида молибдена, однако не охвачены сульфиды других металлов, имеющих большой потенциал использования в различных технологиях. Достаточно тщательно и глубоко разработаны вопросы получения различными методами поликристаллических и тонкопленочных материалов оксидов и халькогенидов металлов в трудах О.В. Андреева, А.Л.Гущина, Л.Н.Маскаевой, А.А.Дунаева, Л.В.Борило. Дополнительной проработки требует вопрос регулирования физико-химических, трибологических, оптоэлектрических свойств за счет варьирования условий получения наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов как в дисперсном состоянии, так и в виде тонкопленочных материалов.

Результаты работы получены и использованы при выполнении следующих грантов и проектов: «Исследование электрокинетических явлений в нанодисперсных лиозолях и аэрозолях металлов, полученных методом импульсных электрических разрядов в газовых и жидких средах» (госконтракт № П270 от 23.09.2009 г.); «Исследование коллоидно-химических свойств нанодисперсий и органоэолей металлов и их сульфидов, получаемых диспергационными методами» (госконтракт № П1042 от 30.05.2010 г.) в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.; проекты РФФИ «Исследование процессов трения с участием наноструктурного дисульфида молибдена и наночастиц металлов в качестве антифрикционных добавок к арктическим смазочным материалам (№15-38-50081 мол\_нр) и «Исследование влияния добавок нанопорошков металлов в наноструктурный дисульфид вольфрама на образование сервопитной пленки и трибологические свойства композиционных смазочных составов,

работающих в режиме избирательного переноса» (№16-33-00203); государственное задание МОН РФ на 2014-2016 годы «Организация проведения научных исследований» (№ НИР 361).

**Объект исследования:** нанодисперсные порошки оксида цинка, халькогенидов меди, олова, цинка, молибдена и вольфрама, а также композиционные порошковые, консистентные смазочные и тонкопленочные полупроводниковые материалы на их основе.

**Предмет исследования:** процессы получения наноструктурных порошков оксидов, халькогенидов металлов, композиционных и тонкопленочных материалов на их основе, а также физические и физико-химические эффекты, возникающие в данных материалах в наноструктурном состоянии.

**Целью работы** является установление закономерностей получения и формирования свойств наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) при протекании высокоэнергетических неравновесных процессов и создание материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики.

Для достижения цели в работе **поставлены и решены следующие задачи:**

1. Установление влияния наноразмерности металлических порошков и дефектности их структуры на скорость протекания процессов СВС при получении сульфидов металлов и размер частиц получаемого продукта. Выявление механизма образования дисульфидов в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нанопорошков металлов и серы.
2. Установление влияния вида и соотношения нанодисперсных порошков металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и серы на протекание процессов СВС, формирование фазового состава продуктов синтеза и количественный выход целевого продукта (сульфида металла).
3. Изучение формирования нанокomпозиционных гетероструктур ZnS/ZnO при электроискровом синтезе оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS.
4. Изучение влияния наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама на коэффициент трения в составе твердых и консистентных смазок при умеренных и повышенных температурах.
5. Установление влияния наночастиц металлов и оксида цинка на коэффициент трения, износ поверхности и трибоокислительную устойчивость композиционных смазок.
6. Получение тонких полупроводниковых пленок халькогенидов металлов – сульфидов вольфрама, цинка и меди магнетронным распылением наноструктурных сульфидных

мишеней в инертной среде и сульфида и селенида вольфрама распылением вольфрамовой мишени в среде реакционного газа ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ).

7. Установление влияния вида промотора кристаллизации и температурного режима рекристаллизационного отжига на микроструктуру и фотоактивность тонких пленок.
8. Создание фотоэлементов на основе тонкопленочных гетеропереходов сульфид металла ( $Cu_2S$  и  $SnS$ ) – оксид цинка и оценка их эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что при использовании нанопорошков металлов (на примере W, Mo, Cu, Zn, Sn) для получения наноразмерных сульфидов в режиме СВС определяющую роль играет как дефектность наночастиц металла, так и переход серы в газообразное состояние, при этом выраженная многослойная структура свидетельствует о характерном для реакций с участием газовой фазы послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы, а большая скорость распространения фронта горения и быстрое снижение температуры после его прохождения по образцу ограничивают рост частиц сульфидов размером наночастицы металла.
2. Протекание СВС – процесса в смесях нанопорошков металла и серы зависит от степени отклонения от стехиометрического соотношения, при этом более совершенная структура дисульфидов металлов получается при использовании избытка серы 10 – 15 мас. %, количественный выход дисульфидов при этом составляет 96 – 97 %.
3. Установлено, что электроискровой синтез оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную сингонию.
4. Установлено, что наноструктурный дисульфид молибдена при использовании в качестве твердой смазки при нагревании выше  $400^{\circ}C$  проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама, что приводит к увеличению коэффициента трения смазки с 0,028 до 0,274 из-за увеличения ее твердости, в то же время наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена в составе консистентных смазок по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и, благодаря агрегативному строению,

не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе.

5. Установлено, что композиционные составы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена при допировании их нанопорошками меди и серебра (7 мас. %), а также нанопорошком оксида цинка, улучшают свойства смазок. Уменьшение износа поверхности при введении нанопорошков меди и серебра связано с эффектом металлоплакирования трека износа композиционной трибопленкой, образованной наночастицами металла с участием нанослоистого дисульфида молибдена, при этом коэффициент трения снижается в 1,5 раза по сравнению с промышленным порошком  $\text{MoS}_2$  и составляет  $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$  для консистентных смазок. Композиционные составы  $\text{WS}_2\text{-ZnO}$  образуют трибологические покрытия устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок  $\text{ZnO}$  и  $\text{WS}_2$  составляющие нанокompозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка.
6. Установлено, что формирование пленки из  $\text{WS}_2$  зависит от типа распыляемой мишени. Так, при магнетронном распылении микроструктурной мишени из  $\text{WS}_2$  наблюдается разупорядоченность пленки и преимущественный рост в направлении кристаллографической оси (101), в то время как при распылении наноструктурной мишени для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002. Свойства пленки из  $\text{WS}_2$ , полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, зависят от вида применяемого промoутера кристаллизации (Ni или Pd) и температуры отжига. Лучшими кристаллическими свойствами обладают пленки  $\text{WS}_2$ , полученные при температурах 800 °C, при этом фотоактивность пленок для  $\text{WS}_2\text{:Ni}$  выше чем для  $\text{WS}_2\text{:Pd}$ .
7. Установлено, что при нагреве сверхстехиометрической аморфной пленки  $\text{WSe}_{2+x}$ , полученной реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода, состав близкий к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[\text{Se}/\text{W}]=2$  достигается при температуре 350 °C, а при 500 °C достигается соотношение  $[\text{Se}/\text{W}]=1,99$ , при этом пленки с избытком селена имеют электронную проводимость, в то время как пленки с небольшим недостатком селена, кристаллизованные выше 500 °C, имеют проводимость p-типа. Использование Pd-промоутера при кристаллизации пленки диселенида вольфрама в

режиме термоциклирования обеспечивает лучшую фотоактивность в сравнении с Ni-промоутером.

### **Практическая значимость работы**

1. Предложен эффективный способ получения наноструктурных сульфидов переходных металлов путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нанодисперсных порошков металлов и чистой элементарной серы.
2. Предложены составы твердых композиционных смазочных материалов на основе наноструктурного дисульфида молибдена и нанодисперсного порошка меди, проявляющие выраженный металлоплакирующий эффект с существенным снижением износа тела трения.
3. Предложена методика получения тонкопленочных гетеропереходов магнетронным распылением наноструктурных мишеней.
4. Разработанные методы получения наноструктурных материалов и методики их исследования использованы в учебном процессе в курсах «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Физико-химические методы и оборудование для диагностики структуры и свойств наноматериалов» при подготовке магистрантов направлений «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Материаловедение и технологии материалов» в Томском политехническом университете.

**Теоретическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы заключается в обобщении данных физико-химического анализа, оптоэлектрических и трибологических исследований полученных нанодисперсных, композиционных и тонкопленочных металлооксидных и металл-халькогенидных материалов с выявлением качественных и количественных взаимосвязей между оптимальными режимами получения и оптимальными свойствами разработанных материалов. В работе установлены качественные закономерности образования халькогенидов при взаимодействии нанодисперсных переходных металлов (Mo, W, Cu, Zn, Sn) с чистой элементарной серой и при магнетронном распылении вольфрамовой мишени в реакционной среде серо- и селеноводорода. Предложена теоретическая модель сверхнизкого трения с участием наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама, допированных металлоплакирующими добавками нанодисперсных порошков меди и серебра.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Все основные исследования по получению наноструктурных порошковых сульфидов и оксидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W)

были выполнены на установках по электрическому взрыву проводников (ЭВП), электроискровому диспергированию (ЭИЭ) и самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), разработанных в лаборатории 12 Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В работе опирались на методологию организации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, предложенную основателем метода СВС академиком РАН А.Г.Мержановым. В экспериментальных исследованиях физико-химических, трибологических и оптоэлектрических свойств разработанных материалов использовались рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рамановской спектроскопии, спектрофотометрии, нанотрибометрии и бесконтактной профилометрии. При теоретической оценке трибологических свойств наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама использовались как положения классической теории трения (законы Амонтона-Кулона, Бодена-Тэйбора и т.д.), так и современной трибологической концепции о сверхсмазывающей способности (Дж. Соколофф и М. Хирано).

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием поверенного оборудования центров коллективного пользования Национального исследовательского Томского политехнического университета, расчетами, построенными на стандартных методиках, достаточным количеством проведенных экспериментов, применением качественных и количественных физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия), а также применением современных способов статистической обработки данных.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Положение о газофазном механизме протекания СВС-реакций образования наноструктурных сульфидов металлов и определяющей роли дефектности наночастиц металла и их размера в формировании соответствующих сульфидов.
2. Закономерности поведения при трении наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама при использовании их в качестве твердой смазки, в составе консистентных смазок и в композиционных составах на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама

и молибдена при допировании их нанопорошками меди, серебра, а также нанопорошком оксида цинка при комнатной и повышенных ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) температурах.

3. Положение о влиянии типа распыляемой мишени, характера газовой среды при магнетронном распылении, а также вида применяемого промотора кристаллизации и температуры отжига на кристаллические свойства и фотоактивность пленок  $\text{WS}_2$ .
4. Закономерности кристаллизации и формирования свойств при нагреве сверхстехиометрических аморфных пленок  $\text{WSe}_{2+x}$ , полученных реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода, при использовании различных промоторов кристаллизации.

**Апробация работы:** Материалы диссертации доложены и обсуждены на десяти международных конференциях и семинарах: 9th Korea-Russia International Symposiums on Science and Technology «KORUS» (Novosibirsk, 2005); 7-й Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем (ФХУДС-VII)» (Москва, 2005); the conference “European Nano Systems 2005 (Paris, 2005); IV Ставеровские чтения «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение» (Красноярск, 2006); II Russian-French seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2008)» (Tomsk, 2008); IV International seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2010)» (Tomsk, 2010); V International seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2011)» (Jena, Germany, 2010); 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012 (Tomsk, 2012); XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием (Tomsk, 2013); German-Russian Forum on Nanotechnology (Tomsk, 2013); Всероссийской школе-семинаре с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений» (Tomsk, 2014), VI Всероссийской конференции «Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых» (Tomsk, 2015).

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в выборе направления, постановке цели и задач исследований, планировании и выполнении основного объема экспериментов по получению наноструктурных цинка, олова, оксида цинка электроэрозионным методом, сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, тонких пленок этих материалов магнетронным распылением коммерческих и наноструктурных мишеней, компьютерной обработки и интерпретации данных рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциального термического

анализов, сканирующей и просвечивающей, атомно-силовой микроскопии, спектрофотометрии, нанотрибометрии, в обобщении основных результатов, а также формулировании научной новизны работы и основных выводов и положений, выносимых на защиту.

**Публикации:** Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы изложены в 40 работах, из них в научных рецензируемых журналах и изданиях опубликовано 23 работы, в том числе в международных базах данных - 20, защищены 3 патентами.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и приложения. Работа изложена на 303 страницах, включает 125 рисунков, 23 таблицы и список литературы из 180 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** изложены актуальность, цель и задачи работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** (*Свойства и методы получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W), фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе. Аналитический обзор*) приведены литературные данные по получению наноструктурных оксидов, сульфидов и селенидов металлов, а также их применению в фотовольтаике и триботехнике.

Наночастицы дисульфидов молибдена и вольфрама вызывают интерес у исследователей из-за их высокой эффективности в уменьшении трения и износа между движущимися частями, они инертны, нетоксичны, немагнитны и имеют высокую устойчивость к окислению и термическому разложению. Их положительное влияние особенно заметно при смешанном и граничном смазывании, когда проявляются наиболее интенсивный износ и разрушение. Наночастицы этих дисульфидов имеют многослойную структуру и могут существовать в двух формах: 2H и 1T (неорганическая фуллереноподобная). Наночастицы 2H-WS<sub>2</sub> лучше подходят для использования в качестве нанодобавок в смазочные материалы, эксплуатируемые при высоких давлениях.

Наноструктурный оксид ZnO имеет большой потенциал для применения в биосенсорных устройствах. Хорошо текстурированная пленка ZnO может увеличить светорассеяние, т.е. улучшить светоудержание внутри солнечной ячейки и эффективность солнечной ячейки.

Сульфид меди  $Cu_2S$  рассматривается в качестве идеального абсорбера в фотовольтаических преобразователях вследствие его высокого коэффициента поглощения ( $10^4 \text{ см}^{-1}$ ) и узкой запрещенной зоны (1,2 эВ).

Солнечные ячейки из элементов, широко распространенных в земной коре (олово, цинк, кислород и сера), уже зарекомендовали себя с коэффициентом преобразования энергии порядка 2%, менее чем 1/10 от их теоретического потенциала. Механизмы возникающих потерь систематически исследуются и оптимизируются в солнечных ячейках на основе р-типа моносульфида олова  $SnS$ , абсорбирующих слоев в комбинации с слоем n-типа оксисульфида цинка  $Zn(O,S)$ , который селективно передают электроны, но блокирует дырки. Полученные ячейки имеют эффективность порядка в 2 раза выше, чем самая высокая эффективность, полученная ранее солнечными ячейками на основе  $SnS$ . В настоящей работе рассматриваются аспекты получения тонкопленочных фотовольтаических элементов на основе гетеропереходов  $p-SnS/n-ZnO$ .

Целью работы является установление закономерностей получения и формирования свойств наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов ( $Cu, Zn, Sn, Mo, W$ ) при протекании высокоэнергетических неравновесных процессов и создание материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики.

**Во второй главе (Методы получения и исследования свойств наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов ( $Cu, Zn, Sn, Mo, W$ ))** описаны методики получения нанодispersных порошков металлов с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) и электроискровой эрозии (ЭИЭ) наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также исследований их свойств различными методами.

**В третьей главе (Получение наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза)** представлены результаты исследования процессов получения наноструктурных сульфидов металлов методом СВС с использованием смесей элементарной серы и нанодispersных порошков меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, полученных методами ЭВП и ЭИЭ.

При получении дисульфидов  $WS_2$  и  $MoS_2$  методом СВС применялись электровзрывные нанопорошки вольфрама, молибдена и сера марки ОСЧ. Процесс начинается иницированием горения смеси нанодispersного металла и серы на торцевой поверхности цилиндрического

образца за счет подвода к ней тепла от источника нагрева. Вблизи поверхности и внутри образца формируется фронт горения, самопроизвольно распространяющийся вдоль образца за счет тепла, выделившегося от экзотермической реакции поверхностного слоя. В конечных продуктах СВС (рис.1) обнаруживается только фаза гексагонального дисульфида вольфрама  $2H-WS_2$ . Согласно данным рентгеноструктурных расчетов, средний размер областей когерентного рассеяния этого образца  $D_{ОКР}=58$  нм, что коррелирует с размерами ОКР исходного нанодисперсного порошка вольфрама. Морфологически синтезированные порошки дисульфидов вольфрама и

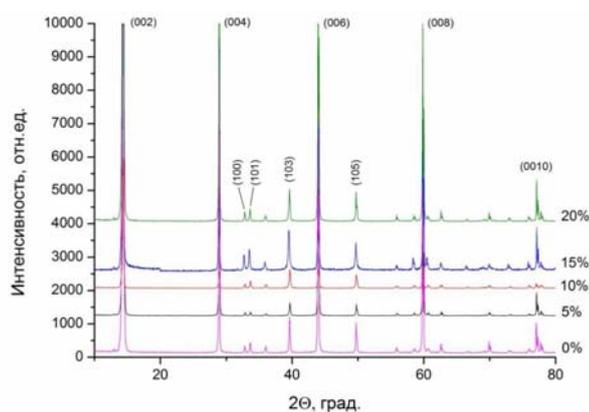


Рисунок 1 Рентгенограммы продуктов синтеза наноструктурного дисульфида вольфрама при различном избытке серы в шихте.

молибдена представляют собой агрегаты со слоистой структурой (рис. 2а) и имеют полидисперсный состав. Длина агрегатов - от сотен нанометров до нескольких микрон. Частицы  $WS_2$  (рис. 2б) имеют ограниченную гексагональную форму. Толщина отдельных слоев в агрегате достигает нескольких десятков нанометров (рис. 2(а)). Выраженная многослойная структура свидетельствует о послойном механизме образования дисульфидов в ходе синтеза из нанопорошков металлов и серы.

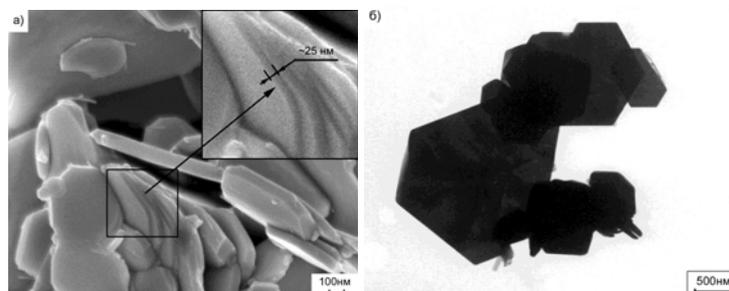


Рисунок 2 Микрофотографии порошка  $WS_2$ , полученные с помощью сканирующей (а) и просвечивающей микроскопии (б).

Полученный агрегат состоит из отдельных структурных фрагментов размером  $\sim 10$  нм. Это связано со сложной структурой наночастиц исходных электровзрывных порошков вольфрама

и молибдена. Процесс горения нанопорошка молибдена с серой сопровождался стремительным ростом температуры (рис. 3). При горении смесей нанопорошков вольфрама и молибдена с серой начальная стадия ( $t = 0$  с) - нагрев образцов. Момент зажигания верхних слоев образцов (кадр 2) сопровождался яркой вспышкой, расплавлением элементарной серы в поверхностном слое и ее испарением (рис.4). После инициирования следовала стадия высокоэкзотермической реакции (кадры 3–8) нанопорошков с серой.

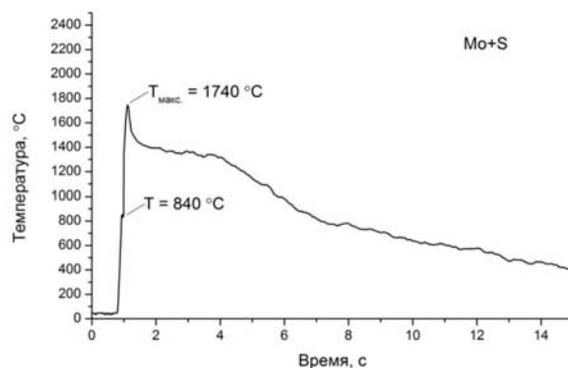


Рисунок 3 Термограмма горения стехиометрической смеси Mo+S ( $P = 3$  МПа).

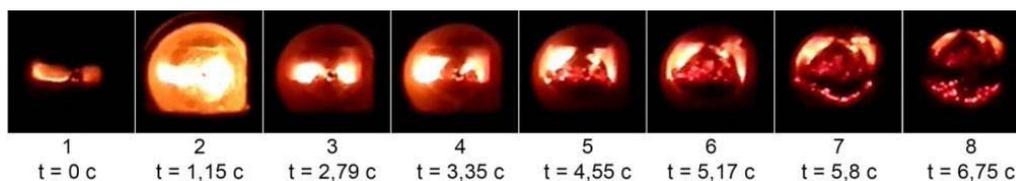


Рисунок 4 Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанопорошка вольфрама с серой ( $P = 3$  МПа)

Синтез многоуровневых гетероструктур «оксид металла – сульфид металла» методом ЭИЭ связан с организацией центров кристаллизации имплантируемого компонента на поверхности компонента-матрицы, активированной в неравновесных условиях импульсного электрического разряда. Имплантируемым компонентом здесь выступал наноструктурный сульфид цинка, полученный методом СВС из смеси серы и нанодисперсного порошка цинка, приготовленного методом ЭИЭ. Процессы синтеза многоуровневых гетероструктур исследованы для нанокмозитов ZnS/ZnO, полученных модифицированием вновь образующихся наночастиц оксида цинка при электроэрозии цинковых гранул в водном растворе пероксида водорода. При диспергировании в реакционную смесь вводилась добавка наноструктурного ZnS.

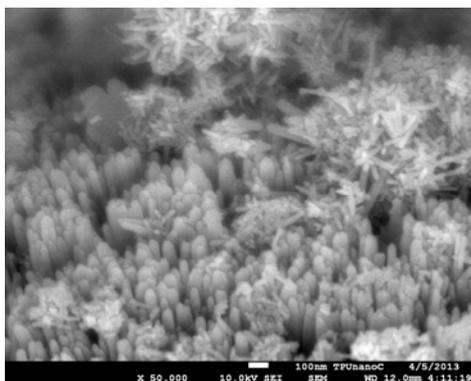


Рисунок 5 Микрофотография многоуровневых структур ZnO/ZnS, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии

Наблюдения с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.5) показали два типа ZnS-ZnO структур: вертикально вытянутых и ежеподобных наночастиц ZnS-ZnO. В продуктах синтеза гетероструктур обнаружены фазы гексагонального сульфида цинка ZnS, оксид цинка ZnO и металлического цинка. Сначала цинковые гранулы диспергируются по механизму электроискровой эрозии с образованием цинка. Далее наночастицы цинка реагируют с пероксидом водорода с образованием наночастиц ZnO. Присутствие радикалов способствует образованию активных центров на поверхности частиц ZnO, что приводит к формированию зародышей ZnS и росту наностержней сульфида цинка и ежеподобных гетероструктурных частиц.

**Глава 4** (*Композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных сульфидов металлов*) посвящена исследованию трибологических свойств наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама, полученных методом самораспространяющегося синтеза в аргоне из нанодисперсных порошков молибдена или вольфрама в стехиометрических и нестехиометрических смесях с серой.

Трибологические испытания проводились при комнатной температуре и при 400°C (рис. 6). При комнатной температуре для наноструктурного дисульфида вольфрама характерны неустойчивые значения коэффициента трения в сравнении с дисульфидом молибдена. Эксперименты при 400°C выявили большую неустойчивость и большие значения коэффициента трения, характерные для дисульфида молибдена (рис. 6б), а для дисульфида вольфрама наблюдается более устойчивый во времени и меньший по величине коэффициент трения.

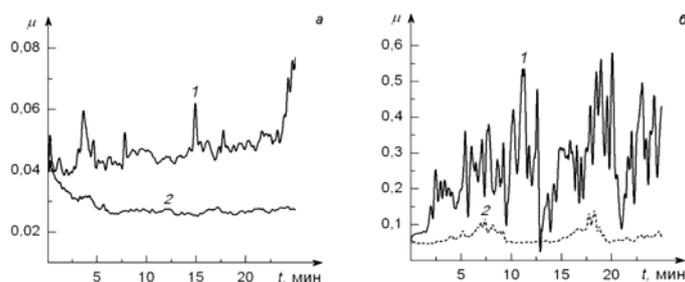


Рисунок 6 Изменение коэффициента трения: а - при комнатной температуре:

1-  $WS_2$ , 2 –  $MoS_2$ ; б - при 400°C: 1-  $MoS_2$ , 2-  $WS_2$

Трибологическое поведение наноструктурных и промышленных дисульфидов вольфрама и молибдена в консистентных смазках исследовалось для составов на основе литола-24 (рис.7 и 8). Для литола без добавок (рис. 7а, кривая 1) характерны осциллирующие значения  $\mu$ , что связано с высокой вязкостью смазки.

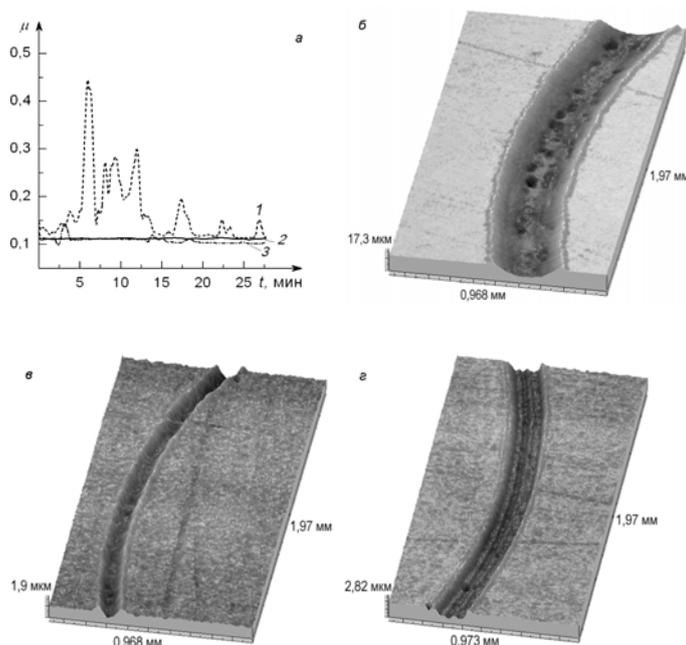


Рисунок 7 Изменение коэффициента трения при комнатной температуре (а): 1- литол-24; 2 - литол-24 + 5%  $WS_2$ ; 3 - литол-24 + 5%  $MoS_2$ ; треки износа после триботестов: б – литол-24, в – литол-24 + 5%  $MoS_2$ , г – литол-24 + 5%  $WS_2$ .

Добавки 5% наноструктурного дисульфидов вольфрама (рис. 7а, кривая 2) или молибдена (рис. 7а, кривая 3) стабилизируют и снижают коэффициент трения. Для литола обнаружен наибольший износ тела трения (рис. 7б), а для образцов с добавками наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена он незначителен (рис. 7в, г).

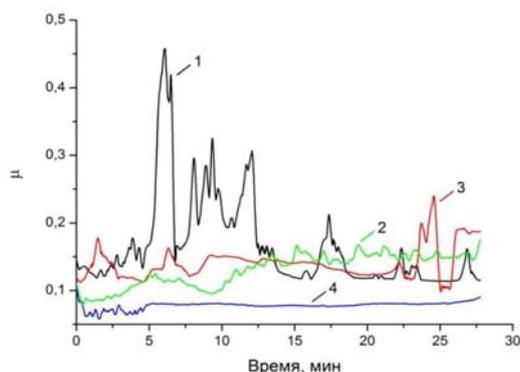


Рисунок 8 Влияние наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена на коэффициент трения консистентной смазки: 1 – литол; 2 – литол + 5 мас. % MoS<sub>2</sub>(пром); 3 – литол + 5 мас. % HC-WS<sub>2</sub>; 4 – литол + 5 мас. % HC-MoS<sub>2</sub>

Трибологические испытания показали, что синтезированные наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена, при этом также стабильны при нагревании на воздухе.

В пятой главе (*Композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, допированных наночастицами металлов и оксидов металлов*) определены основные трибологические свойства композиционных материалов, в состав которых входят наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена с добавками металлических и оксидных наночастиц с целью выявления возможного синергетического триботехнического эффекта.

Исследовали смеси наноструктурного или промышленного дисульфида молибдена с 7 мас.% наночастиц меди. Нанопорошок меди - частицы с размером 50-80 нм со слабо ограниченной формой (рис. 9а). Промышленный MoS<sub>2</sub>, допированный наночастицами меди показан на рис. 9б.

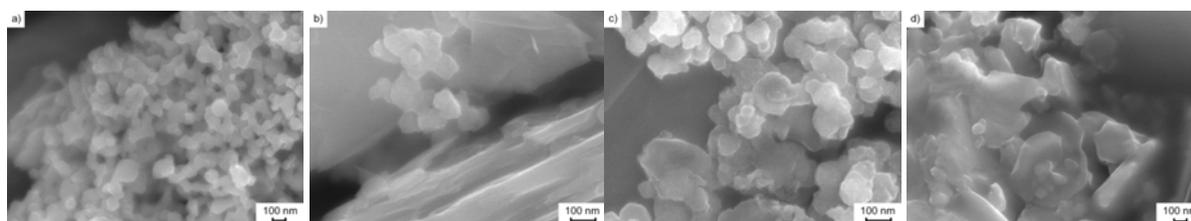


Рисунок 9 СЭМ-изображения наночастиц Cu (а), промышленного MoS<sub>2</sub>, допированного наночастицами Cu (б), нанослоистого MoS<sub>2</sub>, допированного наночастицами Cu до (с) и после триботеста (д).

Больше наночастиц меди налипают на нанослоистые частицы  $\text{MoS}_2$  после триботеста (рис. 9с и 9d). Коэффициент трения более стабилен для недопированного наноструктурного дисульфида молибдена: среднее значение  $\mu$  составляет приблизительно 0,01 (рис.10, кривая 3). Коэффициент трения для наноструктурного дисульфида молибдена, допированного наночастицами меди, характеризуется более высокими значениями  $\mu$  (рис.10, кривая 4).

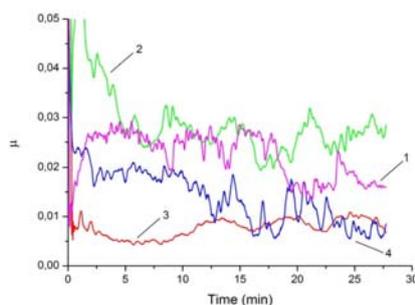


Рисунок 10 Коэффициент трения для промышленного порошка  $\text{MoS}_2$  без (1) и с добавками (2) наночастиц меди и для нанослоистого  $\text{MoS}_2$  без (3) и с добавками (4) наночастиц меди при нагрузке трения 5 Н.

Наночастицы меди способны проникать в зону трения как автономно, так и из-за прилипания к частицам дисульфида молибдена. Сила адгезии к поверхности стального диска значительно больше, чем ван-дер-ваальсовы силы между поверхностями частиц  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Cu}$  частиц. Происходит эффект плакирования трека износа наночастицами меди с образованием трибопленки.

Композиция  $\text{WS}_2\text{-ZnO}$  является потенциальным материалом с адаптивным трибологическим поведением. При анализе профиля коэффициента трения наноструктурного  $\text{WS}_2$ , допированного наночастицами  $\text{ZnO}$ , можно наблюдать сильные флуктуации  $\mu$  в диапазоне от 0,09 до 0,17. После приработки в течение нескольких минут в начале трибологического теста, коэффициент трения становился более стабильным. Верхний слой обогащается дисульфидом вольфрама, обеспечивая смазывание при трении. При повышенных температурах составляющие нанокompозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала.

Добавки наночастиц  $\text{ZnO}$  в наноструктурный порошок  $\text{MoS}_2$  приводят к небольшому увеличению коэффициента трения при 25 °С (рис. 11). Наблюдаемый эффект связан с различной твердостью оксида цинка и дисульфида молибдена,

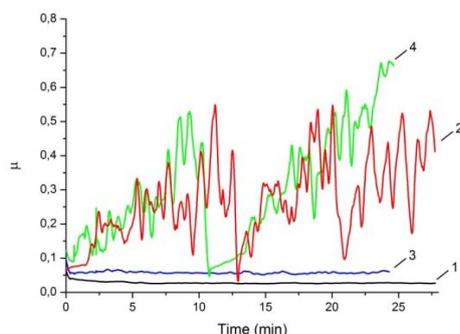


Рисунок 11 Коэффициент трения наноструктурного MoS<sub>2</sub> при 25 °C (1) и 400 °C (2), композиции ZnO–MoS<sub>2</sub> при 25 °C (3) и 400 °C (4)

что приводит к индентированию наночастиц ZnO в нанослой дисульфида молибдена при трении. Повышение температуры до 400 °C приводит к нестабильности коэффициента трения ZnO–MoS<sub>2</sub>, связанной с началом процесса разложения дисульфида молибдена.

В шестой главе (*Композиционные полупроводниковые гетеропереходные материалы на основе оксидов и халькогенидов металлов*) представлены результаты по получению и исследованию свойств гетеропереходных материалов тонких пленок халькогенидов Cu, Sn, W и оксида цинка.

В данной главе рассматриваются вопросы получения фотовольтаических элементов на основе гетеропереходов p-Me<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/n-ZnO. Сначала на стеклянной подложке формируется слой проводящего тыльного контакта путем магнетронного распыления серебряной мишени. Далее, на тыльный контакт наносится слой p-полупроводника путем магнетронного распыления наноструктурных мишеней из WS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S или SnS. Тонкая пленка оксида цинка играет роль n-слоя и одновременно прозрачного слоя, пропускающего фотоны к p-слою сульфида металла.

Одной из задач исследований было выяснение влияния размера зерен мишеней из дисульфида вольфрама на тонкие пленки, полученные магнетронным распылением этих мишеней. В случае коммерческой мишени (микронный размер зерна), после магнетронного распыления образование кристаллической структуры пленки WS<sub>2</sub> согласно результатам рентгенофазового анализа еще не завершено: для диапазона углов 2Θ 10 ° - 20° рефлекссы имеют форму, характерную для аморфной структуры пленки. Из этого следует, что, скорее всего, рост пленки происходил в основном в направлении, непараллельном поверхности подложки.

Пленка WS<sub>2</sub> имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности подложки. Анализ поперечного сечения (рис. 12а) показал, что толщина пленки, распыленной

из коммерческой микроструктурной мишени при мощности 80 Вт равна 1,3 мкм. Эти данные хорошо коррелируются с данными стилиусной профилометрии, согласно которым средняя толщина пленки, измеренная в разных ее точках, составляла 1,2-1,3 мкм. Размеры агломератов, образованных в процессе роста пленки, составляют порядка 1 мкм (рис. 12 б).

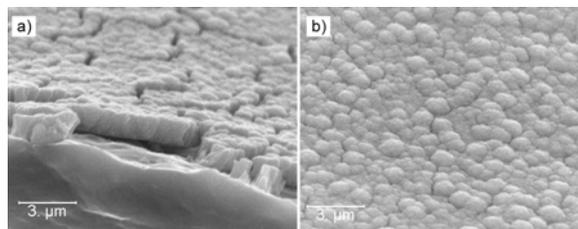


Рисунок 12 СЭМ-изображения поперечного сечения и поверхности тонкой пленки  $WS_2$ , полученной магнетронным распылением коммерческой мишени

Основной фазой в пленке, приготовленной распылением наноструктурной мишени  $WS_2$  является  $2H-WS_2$ . Зарегистрирован только один рефлекс  $WS_2$ , т.е. рост пленки был ориентирован при напылении вдоль направления плоскости (002).

При получении пленок дисульфида вольфрама реактивным магнетронным распылением подложки покрывались пленками металлического Ni- или Pd-промоутера толщиной 20 нм. На слой промоутера напылялся аморфный сульфид вольфрама распылением вольфрама в среде  $H_2S/Ar$ . С повышением температуры пики интенсивности (рис. 13), соответствующие четным номерам базальных плоскостей (002 $l$ ), резко возрастают. Пленки  $WS_2:Ni$ , полученные при высоких температурах (более 800 °C), обладают лучшими кристаллическими свойствами.

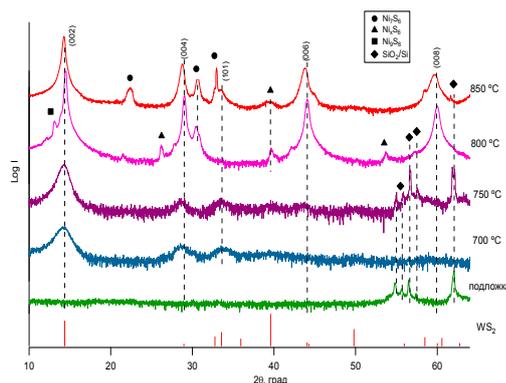


Рисунок 13 Рентгенограмма пленок  $WS_2$ , кристаллизованных на Ni-промоутере при различных температурах

Установлены морфологические отличия поверхности пленок, кристаллизованных при 700 и 800 °C (рис. 14). При 700 °C на поверхности пленки  $WS_2$ , наряду с мелкими кристаллами  $WS_2$ , появляются четкие граненные частицы  $NiS_x$ . Рекристаллизация зерен  $WS_2$  при 800 °C

идет за счет диффузионного поглощения мелких кристаллов, при этом образуется прямая связь между крупными кристаллами, а расплав вытесняется в межзеренные поры или оказывается включенным внутрь крупных зерен при коалесценции более мелких.

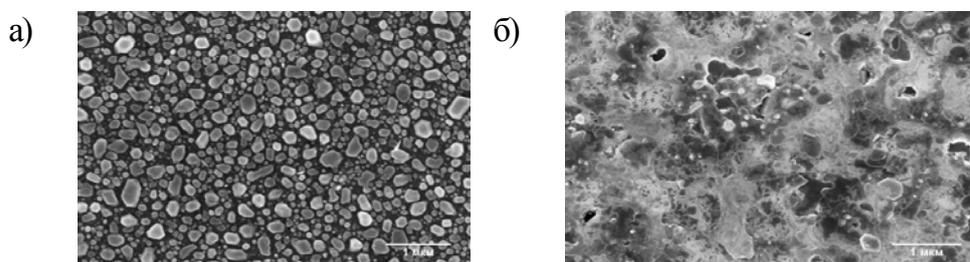


Рисунок 14 Микрофотографии пленок  $WS_2$ , кристаллизованных промоутером Ni при (a) 700 и (б) 800 °C

Для пленок  $WS_2$ , кристаллизованных промоутером Pd на подложке  $SiO_2/Si$ , с повышением температуры пики интенсивности (рис. 15), соответствующие четным номерам плоскостей (002) резко возрастают, как и в случае кристаллизации с промоутером Ni. Это также связано с тем, что при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Pd-S (625°C) образуется жидкость  $PdS_x$ , которая начинает диффундировать к поверхности пленки, кристаллизуя аморфный сульфид вольфрама по механизму растворения – кристаллизации.

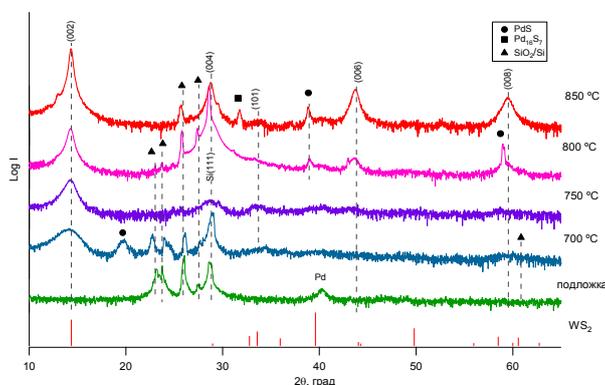


Рисунок 15 Рентгенограмма пленок  $WS_2$ , кристаллизованных Pd-промоутером

Кристаллические свойства пленок  $WS_2$ , полученных при высоких температурах (более 800 °C) на Pd-промоутере, лучше в сравнении с пленками, полученными при более низких температурах. Согласно рентгеновскому анализу, при температурах выше температуры эвтектики Me-S пленки получают с наименьшей концентрацией дефектов, на которых возбужденные носители заряда могут интенсивно рекомбинировать.

Пленки селенида вольфрама получали магнетронным распылением вольфрамовой мишени с участием Ni- и Pd-промоутеров в среде  $H_2Se/Ar$ . Для них интенсивности дифракционного рефлекса (002) увеличиваются с увеличением температуры, при этом регистрируется

смещение угла  $2\theta$  в сторону, соответствующую уменьшению межплоскостного расстояния вдоль оси  $c$  (рис.16).

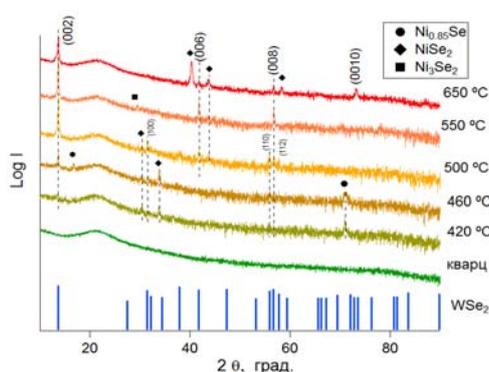


Рисунок 16 Рентгенограмма пленок WSe<sub>2</sub>, кристаллизованных с участием Ni при различных температурах на кварцевой подложке

Увеличение межплоскостного расстояния при низких температурах, по-видимому, обуславливается более высокой концентрацией дефектов упаковки и дислокаций в пленке. При увеличении температуры от 280 до 550 °C для пленок WSe<sub>2</sub>:Pd средний размер кристаллитов  $D$  увеличивается от 5 до 67 нм, а для пленок WSe<sub>2</sub>:Ni от 2 до 53 нм при увеличении температуры от 420 до 550 °C. Эффект кристаллизации аморфного WSe<sub>x</sub> с Pd-промоутером начинается при более низких температурах, чем в случае Ni, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлекса (002). Пленки, кристаллизованные при 500 и 550 °C, характеризуются наилучшей текстурой. Положения рефлексов (002) также свидетельствуют о высокой степени окристаллизованности пленок. Иными словами, в пленках имеется небольшое количество дефектов, в случае наличия которых, как правило, происходит увеличение межплоскостного расстояния (002). Наличие значительного количества центров рекомбинации носителей заряда объясняет факт, что пленки WSe<sub>2</sub>:Pd, кристаллизованные при 450°C и ниже, не проявляют фотоактивность, несмотря на хорошие кристаллографические свойства.

Исследование поверхности тонких пленок, полученных магнетронным распылением мишени Cu<sub>2</sub>S на подложку при  $T=230^{\circ}\text{C}$ , проводилось с помощью атомно-силового и сканирующего электронного микроскопа. Двумерные и трехмерные изображения сканируемой области представлены на рис.17. Шероховатости с высотами, большими определенной, дают одинаковый вклад в уменьшение коэффициента отражения. Анализ спектральных характеристик полученных пленок показал, что пленки Cu<sub>2</sub>S обладают хорошими абсорбционными свойствами в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм, а ширина запрещенной зоны находится в диапазоне 1,55 до 1,92 эВ.

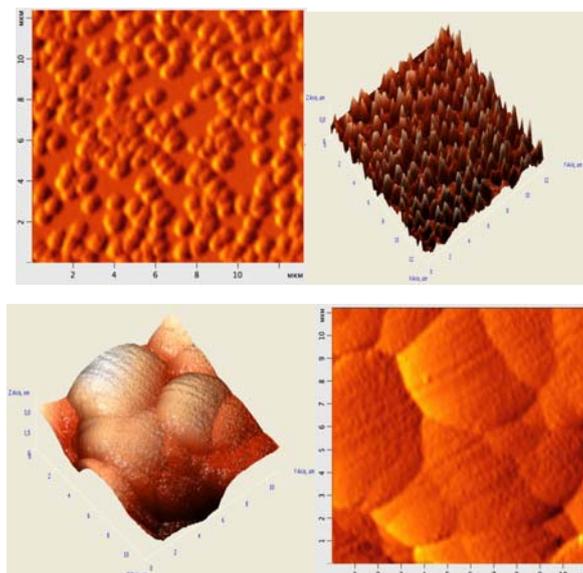


Рисунок 17 АСМ-изображения поверхности тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученных магнетронным распылением.

Исследования фото-эдс полученных фотоэлементов  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{S}$  в наиболее солнечный день в середине июня на широте г. Томска показали, что оценочный к.п.д. полученного фотоэлемента  $n\text{-ZnO}/p\text{-Cu}_2\text{S}$  составляет 6,7 %. Это несколько меньше, нежели обычные значения среднего к.п.д. кремниевых солнечных панелей – 12-16%, однако, принимая во внимание относительно невысокие затраты на производство таких фотоэлементов, целесообразны дальнейшие работы по улучшению их характеристик.

Тонкие пленки сульфида олова  $p$ -типа были синтезированы методом магнетронного распыления в среде аргона мишени, полученной из наноструктурного порошка сульфида олова, полученного методом СВС. На рисунке 20 представлены АСМ-изображения и 3D-визуализация тонкой пленки сульфида олова. Результаты исследований с помощью атомно-силовой микроскопии позволили предложить механизм роста пленок SnS островкового типа (механизм роста Фолмера-Вебера).

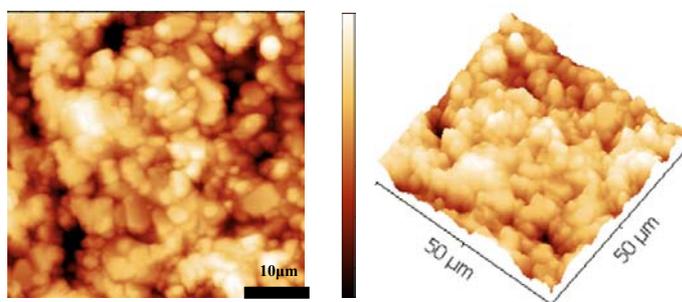


Рис.18 Двумерные и трехмерные АСМ-изображения пленки SnS

Спектрофотометрически была определена ширина запрещенной зоны  $E_g$  - 1.65 эВ, что хорошо согласуется с литературными данными. Исследования фотоэда полученных фотоэлементов n-ZnO/p-SnS показали, что при падении прямых лучей солнечного света вырабатывается фототок, плотность которого в режиме короткого замыкания составила порядка 3,8 мА/см<sup>2</sup>. Оценочный к.п.д. полученного фотоэлемента n-ZnO/p-SnS составляет 11,3 %. Это приближается к обычным значениям среднего к.п.д. кремниевых солнечных панелей 12-16%.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Наноразмерность исходных металлических порошков обуславливает высокую скорость протекания процессов СВС при получении сульфидов металлов, при этом, ввиду большой скорости распространения фронта горения и быстрого снижения температуры после его прохождения по образцу, рост частиц сульфидов ограничивается размером наночастицы металла.
2. Определяющую роль при получении наноразмерных сульфидов в режиме СВС с использованием нанопорошков металлов играет как дефектность наночастиц металла и малый локальный объем реагирования в пределах частицы, так и переход серы в газообразное состояние с увеличением объема в 1400 раз, что в условиях ограниченного локального объема равносильно многократному увеличению давления паров серы в этом объеме, а это позволяет атомам серы достигать не только открытой поверхности наночастиц металла, но и проникать в любые дефекты структуры этих наночастиц, имеющие размеры, сравнимые с размерами атомов серы. Выраженная многослойная структура свидетельствует о послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы, что характерно для реакций с участием газовой фазы.
3. В конечных продуктах горения в режиме СВС стехиометрических смесей нанодисперсных порошков вольфрама и молибдена с серой фиксируются только сульфиды металлов, однако, с целью получения более совершенной структуры дисульфидов вольфрама и молибдена, рекомендуется использование избытка серы до 15 мас. %, при этом выход дисульфидов составляет 96-97 %. Оптимальным давлением аргона при проведении СВС является 3 МПа.
4. Протекание СВС-процесса в смесях нанопорошков цинка и серы характеризуется различным индукционным периодом зажигания и температурой протекания процесса в зависимости от соотношения компонентов. В смесях со стехиометрией по сере и с ее

избытком до 10% индукционный период составляет 10-15 секунд, в то время как в смеси с недостатком серы 10% он увеличивается до 40 секунд, что связано с большей теплоемкостью смеси с избытком цинка.

5. Фазовый состав продуктов СВС смесей нанопорошков цинка и серы со стехиометрией по сере и с ее избытком до 10% представлен гексагональным ZnS с размером агломератов 75-150 нм, при этом диапазон размеров составляющих их частиц изменяется от 5 до 30 нм. В продуктах горения смесей с недостатком серы 10% наряду с ZnS фиксируются следы Zn и кубического ZnS.
6. Проведение электроискрового синтеза оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную сингонию.
7. Наноструктурный дисульфид молибдена при комнатной температуре показывает более устойчивый во времени и наименьший коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср}}=0,028$ ) в сравнении с промышленным дисульфидом молибдена ( $\mu_{\text{ср}}=0,064$ ) и наноструктурным дисульфидом вольфрама ( $\mu_{\text{ср}}=0,051$ ), для которого характерны неустойчивые осциллирующие значения коэффициента трения, что связано с более сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями серы и вольфрама в сравнении с наноструктурным дисульфидом молибдена.
8. Повышение температуры до 400°C приводит к увеличению коэффициента трения как для дисульфида молибдена ( $\mu_{\text{ср}}=0,274$ ), так и для дисульфида вольфрама ( $\mu_{\text{ср}}=0,068$ ), однако при повышенных температурах более устойчивый во времени и меньший по величине коэффициент трения наблюдается для дисульфида вольфрама. Наноструктурный дисульфид молибдена при нагревании выше 400°C проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама, что приводит к существенному увеличению коэффициента трения смазки, вызванного увеличением ее твердости.
9. Агрегативная и седиментационная устойчивость определяется как размером частиц твердой фазы, так и количеством используемой твердой антифрикционной добавки. Оптимальная концентрация добавки дисульфидов вольфрама или молибдена с наноразмерными частицами в диапазоне 10-50 нм в смазочном материале составляет 5

мас.%. Дополнительная импульсная электроразрядная обработка допированных наноструктурными дисульфидами вольфрама и молибдена супензиальных масел приводит к увеличению до 24 % кинематической вязкости при пониженных температурах и повышению агрегативной и седиментационной устойчивости системы вне зависимости от вида дисульфида – MoS<sub>2</sub> или WS<sub>2</sub>.

10. Наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена в составе консистентных смазок по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и благодаря агрегативному строению не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе. Применение 5 мас. % добавки дисульфида молибдена с наноразмерными слоями в консистентной смазке снижает коэффициент трения до  $\mu_{\text{ср.}} = 0,08$ , а дисульфида вольфрама до  $\mu_{\text{ср.}} = 0,11$ , по сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,14$ ) и консистентной смазкой без добавок ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,16$ ). По сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена, порошок MoS<sub>2</sub> с наноразмерными слоями снижает износ на порядок эффективнее ( $4,8 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$  против  $59,6 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$ ).
11. Допирование MoS<sub>2</sub> добавкой нанопорошка меди существенно уменьшает износ поверхности тела трения, при этом коэффициент трения нанослоистого MoS<sub>2</sub>, допированного наночастицами меди, в 1,5 раза ниже, чем для допированного медью промышленного порошка MoS<sub>2</sub>. Оптимальным содержанием добавки нанопорошка меди в MoS<sub>2</sub> является 7 мас. %. Уменьшение износа поверхности при введении добавок нанопорошка меди связано с эффектом металлоплакирования трека износа композиционной трибопленкой, образованной наночастицами меди с участием нанослоистого дисульфида молибдена. Введение 5% добавки (n-MoS<sub>2</sub>+7% n-Cu) и 5% (n-MoS<sub>2</sub> + 7% n-Ag) в состав консистентных смазок на основе Литол-24 и смазки ВНИИНП уменьшает коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$ ) и также сопровождается эффектом металлоплакирования.
12. Композиционные составы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена с добавками наночастиц оксида цинка обладают улучшенными трибологическими свойствами ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,12$ ) и повышенной трибоокислительной устойчивостью переходных пленок при умеренных температурах. Для экстремальных условий эксплуатации при повышенных температурах (> 400 °C) большой потенциал имеют нанокompозитные пленки WS<sub>2</sub>-ZnO, которые образуют трибологические покрытия

более устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок ZnO и WS<sub>2</sub> составляющие нанокомпозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка.

13. Пленки, полученные магнетронным распылением как коммерческой микроструктурной мишени из WS<sub>2</sub>, так и наноструктурной мишени, состоят из гексагонального WS<sub>2</sub> и имеют столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности подложки с размером агломератов порядка 1 мкм, при этом наблюдаются различные плоскости ориентации роста пленки для разных типов мишеней – при распылении микроструктурной мишени наблюдается разупорядоченность и преимущественный рост в направлении кристаллографической оси (101), в то время как при распылении наноструктурной мишени для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002, то есть в направлении строго перпендикулярном плоскости подложки.
14. Совершенствование структуры пленки WS<sub>2</sub>, полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, возможно в результате кристаллизационного отжига, при этом температура отжига и формирующиеся свойства пленки зависят от вида применяемого промотора кристаллизации. Рост кристаллов и совершенствование структуры пленки наиболее интенсивно протекают по механизму растворения-кристаллизации с участием жидкой фазы, поэтому температуры рекристаллизационного отжига должны быть выше температуры образования эвтектического расплава состава WS<sub>2</sub> – MeS<sub>x</sub>. В случае использования в качестве промотора никеля повышение температуры от 700°C, когда на поверхности пленки наряду с мелкими кристаллами WS<sub>2</sub> наблюдаются распределенные по всей поверхности частицы NiS<sub>x</sub>, до 800 °C, приводит к образованию сплошной слоистой вытянутых кристаллов WS<sub>2</sub>, на поверхности которых расположены мелкие частицы NiS<sub>x</sub>.
15. Пленки WS<sub>2</sub> с промотором Pd кристаллизуются в плоскости (002) при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Pd-S (625°C), при этом лучшими кристаллическими свойствами обладают пленки WS<sub>2</sub>, полученные при температурах более 800 °C. Изучение фотопроводимости показало, что фотоактивность проявляют пленки, кристаллизованные при температуре 800 °C и выше, при этом подвижности и концентрации носителей заряда для WS<sub>2</sub>:Ni выше чем для WS<sub>2</sub>:Pd.
16. Реактивное распыление вольфрамовой мишени в среде селеноводорода приводит к образованию аморфной пленки WSe<sub>2+x</sub> со значительным превышением содержания селена

относительно стехиометрии. При нагреве наблюдается постепенное испарение селена и при температуре 350 °С состав пленки селенида вольфрама  $[Se/W]=2,3$  близок к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[Se/W]=2$ , а при 500 °С достигается соотношение  $[Se/W]=1,99$ . Тип проводимости пленок зависит от соотношения Se/W. В пленках с избытком селена, кристаллизованных при температурах ниже 500 °С, наблюдается электронная проводимость, в то время как пленки, имеющие состав близкий к стехиометрическому с небольшим недостатком селена, кристаллизованные выше 500 °С, имеют проводимость p-типа.

17. Фотоактивность пленки селенида вольфрама связана с дефектностью структуры и повышается при ее формировании в режиме термоциклирования, при этом эффективная подвижность зарядов зависит от вида применяемого промоутера кристаллизации и достигает  $7 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при использовании Pd, в то время как в случае Ni-промоутера имеющие металлоподобные свойства кластеры NiSe<sub>2</sub> обуславливают скоростную рекомбинацию генерированных электрон-дырочных пар и пленка WSe<sub>2</sub> проявляет слабую фотоактивность.
18. Пленки Cu<sub>2</sub>S и SnS обладают хорошими абсорбционными свойствами в диапазоне от 200 до 500 нм, при этом ширина запрещенной зоны равна соответственно 1,92 и 1,65 эВ. Плотность фототока в режиме короткого замыкания составила порядка 1,9 мА/см<sup>2</sup> для полученного фотоэлемента n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>S и 3,8 мА/см<sup>2</sup> для фотоэлемента n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>S, при этом оценочный к.п.д. полученных фотоэлементов составляет 6,7 % и 11,3 % соответственно.

### **Опубликованные работы по теме диссертации**

#### ***Статьи в центральной и зарубежной печати***

1. **An, V.** Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides / **An V.,** Bozheyev F., Richecoeur F., Irtegov Y // Mater. Lett. 2011. No.65. p.2381.
2. **An, V.** Tribological Properties of Nanolamellar MoS<sub>2</sub> Doped with Copper Nanoparticles / **V. An,** Y. Irtegov // Journal of Nanomaterials. Volume 2014 (2014).- Article ID 731073, 7 pages 7.
3. **An, V.** Study of Tribological Properties of Nanolamellar WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> as Additives to Lubricants / **V. An,** Y. Irtegov, C. Izarra // Journal of Nanomaterials. Volume 2014 (2014), Article ID 865839, 8 pages.
4. **Ан, В.В.** Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена / **Ан В.В.,** Иртегов Ю.А., Яворовский Н.А., Галанов А.И., Погребенков В.М. // Известия

Высших Учебных Заведений. Физика. 2011. Т. 54. №. 11. С. 326-331.

5. **Ан, В.В.** Получение наноструктурных сульфидов вольфрама, молибдена, железа, меди и исследование их свойств / Иртегов Ю.А., **Ан В.В.**, Яворовский Н.А // Известия вузов. Физика. 2012. №. 5/2. С. 140-145.
6. **Ан, В.В.** Свойства тонких пленок сульфидов вольфрама и меди, полученных методом магнетронного распыления / **Ан В.В.**, Погребенков В.М., Захаров А.Н. // Материаловедение. 2016. №. 9. С.14-19.
7. **Ан, В.В.** Кристаллизация дисульфида вольфрама ( $WS_2$ ) из аморфного состояния / Ф.Е. Божеев, **В.В.Ан**, В.М. Погребенков // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57. №. 9-3. С. 5-9.
8. **Ан, V.** Optical and AFM studies on p-SnS thin films deposited by magnetron sputtering / **Ан V.**, Dronova M., Zakharov A. // Chalcogenide Letters. 2015. Vol. 12. No. 9. pp. 483-487.
9. **Ан, В.В.** Исследование влияния состава шихты на фазовый состав нанослоистого дисульфида молибдена, полученного методом СВС / Ю.А. Иртегов, **В.В. Ан**, В.В. Коробочкин // Фундаментальные исследования. 2013. №. 8-3.
10. **Ан, В.В.** Формирование нановолокон при импульсном высокоэнергетическом воздействии на смеси нанопорошков алюминия и никеля / **В.В. Ан**, Н.А. Яворовский, Д. И. Шарль // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. №. 2. С. 87-89.
11. **Ан, В.В.** Действие лазерного излучения и нагрева в воздухе на нанопорошки железа, никеля и меди / **В.В. Ан**, Е.В. Ивченко, А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 3. Химия, С. 19-22.
12. **Ан, V.V.** Properties of powders produced by electrical explosions of copper-nickel alloy wires / Y.S. Kwon, **V.V. An**, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov // Materials Letters. 2007. Vol. 61. No. 14-15. pp. 3247-3250.
13. **Ан, V.V.** Characteristics of nanopowders produced by wire electrical explosion of tinned copper conductor in argon / Y.S. Kwon, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov, G.V. Yablunovsky, **V.V. An** // Materials Letters, Vol. 62, Issues 17-18, 30 June 2008, pp. 3143-3145.
14. **Ан, В.В.** Характеристики нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва луженых медных проводников в аргоне / А.П. Ильин, Д.В. Тихонов, Г.В. Яблуновский, **В.В. Ан** // Физика и химия обработки материалов. 2006. №. 5. С. 62-65.
15. **Ан, В.В.** Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при его взаимодействии нанопорошка алюминия с водой / А.Ю. Годымчук, **В.В. Ан**, А.П. Ильин

// Физика и химия обработки материалов. 2005. №. 5. С. 69-73.

16. **An, V.** Laser induced oxidation processes in iron, copper and nickel nanopowders / **V. An**, E. Ivchenko, C. De Izarra // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. No. 15. pp. 2211-2214.
17. **An, V.** Photoacoustic determination of thermal conductivity of aluminium nanopowders / **V. An**, C. De Izarra // *Journal of High Temperature Material Processes*. 2007. Vol.11. Issue 4. pp. 601-610.
18. **An, V.V.** Threshold phenomena in nanopowders / A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov, L.O. Tolbanova, **V.V. An** // *Известия вузов. Физика*. 2006. №. 8. С. 550-552.
19. **An, V.** X-ray characterization of structural defects in electroexplosive nanopowders / **V. An**, A. Ilyin, C. De Izarra // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2005. Vol. 9. No. 2.
20. **An, V.** Features of  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation in electroexplosive tungsten nanopowders / **V. An** // *Proceedings of the 9th International symposium on science and technology KORUS-2005, Novosibirsk, Russia. CAS*.
21. **An, V.** Characterization of aluminum powders I. Parameters of reactivity of aluminum powders / A. Ilyin, A. Gromov, **V. An**, F. Faubert, C. De Izarra, A. Espagnacq, L. Brunet // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*. 2002. Vol. 27. No. 6. pp. 361-364.
22. **Ан, В.В.** Конечные продукты горения в воздухе смесей ультрадисперсного алюминия с циалем / А.П. Ильин, **В.В. Ан**, В.И. Верещагин, Г.В. Яблуновский // *Физика горения и взрыва*. 2000. Т. 37. №. 2. С. 56-59.
23. **Ан, В.В.** Получение сложной нитридсодержащей шихты окислением циркония и алюминия на воздухе / А.П. Ильин, **В.В. Ан**, **В.И. Верещагин**, **Г.В. Яблуновский** // *Стекло и керамика*. 1999. №3. С. 17-18.
24. Vozheyev F., **An V.V.**, Irtegov Y. Properties of copper and molybdenum sulfide powders produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Advanced Materials Research, Volume 872, 2014, pp. 191-196.*
25. Irtegov Y., **An V.V.**, Vinatier P., Sochugov N., Zakharov A. Properties of WS<sub>2</sub> films prepared by magnetron sputtering from a nanostructured target. *Advanced Materials Research, Volume 872, 2014, pp. 197-200.*

26. **An V.**, Irtegov Y., Anisimov E., Druzyanova V., Burtsev N., Khaskelberg M. Tribological properties of nanolamellar tungsten disulfide doped with zinc oxide nanoparticles. SpringerPlus, Volume 4, Issue 1, 1 December 2015, Article number 673, pp. 1-6.
27. **Ан В.В.**, Погребенков В.М. Особенности получения наноструктурного сульфида цинка методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 4 (часть 1). С. 9-13.
28. **Ан В.В.** Потенциал использования тонкопленочного гетероперехода SnS/ZnO, полученного методом магнетронного распыления // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 6 (часть 2) С. 257-260.

#### *Патенты*

29. Патент № 2132832 РФ. МПК C04B35/581. Способ определения избыточной энергии порошковых металлических материалов / **Ан В.В.**, Верещагин В.И., Ильин А.П., Яблуновский Г.В. Заявлено 16.04.1997. Опубл. 10.07.1999.
30. Патент № 2222805 РФ. МПК 7G 01N 25/02 А. Способ определения избыточной энергии порошковых металлических материалов / **Ан В.В.**, Ильин А.П., Яблуновский Г.В. Заявлено 30.07.2002. Опубл. 27.01.2004.
31. Патент № 2215286 РФ. МПК 7G 01N 25/02 А. Способ определения избыточной энергии порошковых металлических материалов / **Ан В.В.**, Ильин А.П., Яблуновский Г.В. Заявлено 28.01.2002. 27.10.2003.

#### *Другие публикации*

32. **An V.**, Yavorovsky N., De Izarra C., Ivchenko E., Zhuravkov S. Study of the formation of nanofibers in the Fe-Al system // *Strategic Technologies, 2008. IFOST 2008. Third International Forum on. IEEE, 2008. pp. 167-169.*
33. **An V.**, De Izarra C., Yavorovsky N. Formation of nano-fibers induced by laser irradiation of energetic mixtures of Al and Ni nanopowders // *2nd Russian-French Seminar" Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers"(NEPL-2008). 2008.*
34. Joulain P., **An V.**, El-Rabii H. State of the art and perspectives of the use of metallic nanoparticles for the development of energetic materials // *Second séminaire russo-français «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers», NEPL 2008. 2008.*
35. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., **Ан В.В.**, Яворовский Н.А. Исследование состояния поверхности и механизма адсорбции на железосодержащих

электроразрядных наноматериалах // Сборник трудов 3-й всероссийской научной конференции с международным участием, 26-28 августа 2010, С. 131-137.

36. Иртегов Ю.А., **Ан В.В.** Исследование влияния состава шихты на фазово-структурный состав нанослоистого дисульфида молибдена, полученного методом СВС // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2013. С.38.
37. Y.Irtegov, F.Bozheyev, **V.An**, M.Achzhihin Application of tungsten and molybdenum nanoparticles for fabrication nanolamellar dichalkogenides // Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2010): Сборник научных трудов IV Международного семинара. Томск, 10-13 октября 2010. TPU Press. 2010. С. 29.
38. **V.V. An**, Yu.A. Irtegov, V.M. Pogrebenkov. Tribological properties of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // Nanotechnology, energy, plasma, lasers (NEPL-2011): Сборник научных трудов V Международного семинара. - Гермсдорф/Йена (Германия), 1-3 ноября 2011. Fraunhofer Institut for Ceramic Technologies and Systems IKTS, 2011. С. 15.
39. Ажгихин, Максим Игоревич. Получение частиц оксида цинка, покрытых наностержнями сульфида цинка, методом электроискрового диспергирования [Электронный ресурс] / М. И. Ажгихин, Ю. А. Иртегов, **В. В. Ан** // Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых сборник докладов IV Университетской конференции студентов Элитного технического образования, г. Томск, 24 -27 апреля 2013 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). Томск: Изд-во ТПУ , 2013 . С. 65-67.
40. Дронова М. В. Исследование морфологии тонкопленочного гетероперехода p-SnS/n-ZnO / М. В. Дронова; науч. рук. **В.В. Ан** // Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых : сборник научных трудов VI Всероссийской конференции, г. Томск, 22-24 апреля 2015 г. Томск : Изд-во ТПУ, 2015. С. 170-174.