

пачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолек. соед. А. 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977–982.

15. Козлов, В. В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров,

Е. В. Лазовская // Там же. – 2001. Т. 43, № 1. – С. 20.

16. Белов, Г. В. ASTD — электронный справочник по термодинамическим, термохимическим и теплофизическим свойствам индивидуальных веществ / Г. В. Белов, Б. Г. Трусов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1990—1993.

УДК: 541.64:547.(128.1+245):539.23

## МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С ФРАГМЕНТАМИ $\text{SiO}_{4/2}$ В СТРУКТУРЕ

© 2012 г. П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов,  
Т. Б. Клычбаев\*, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова  
ОАО «Гиредмет»,

\*Химико–металлургический холдинг «Металл», г. Бишкек, Кыргызская Республика

Приведены результаты исследований структурных и морфологических свойств метилсилсесквиоксанных мелкодисперсных частиц, синтезированных гидролитической соконденсацией алкоксилорганических *in situ* метилтрихлорсилана с четыреххлористым кремнием. По разработанной методике были получены с выходом 98,7–99,4 % (масс.) от загрузки гидрофобные частицы кремнеземного характера, представляющие собой кристаллические образования с периодом решетки, изменяющимся в диапазоне 5,5–8,0 нм и межплоскостным расстоянием 0,92–1,04 нм в ближнем порядке. Показано, что, в отличие от известных кристаллических метилсилсесквиоксанов, введение в структуру химически связанных фрагментов  $\text{SiO}_{4/2}$  приводит к формированию дискретных частиц (2–3 мкм) сферической формы из первичных наночастиц размером 10–15 нм, которые и определяют рельеф и морфологию сферической поверхности с системой поверхностных пор. Описана методика выделения силоксановых наночастиц (2,5–280 нм) из продуктов реакции, изучено поведение частиц в суспензионных средах и определены их размерные параметры с помощью лазерной корреляционной спектроскопии с использованием гелий–неонового лазера с длиной волны 0,6328 нм.

**Ключевые слова:** метилсилсесквиоксаны, кремнийорганические соединения, силоксановые частицы, гидролиз, суспензия, лазерная корреляционная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, кристаллические наночастицы.

### Введение

Кремнийорганические соединения класса органосилсесквиоксанов (ОССО), элементарные структурные звенья которых состоят из тетрамерных (по кремнию) силоксановых циклов с обрамляющими углеводородными заместителями у атомов кремния, известны как олигомерные и полимерные продукты циклолинейной, циклосетчатой и замкнутой полиэдрической структуры [1]. Считается, что циклолинейные (лестничные) структуры олигомеров имеют регулярное строение с остаточными силанольными группами на концах (1,5–3,5 % (масс.)) и узкое молекулярно–массовое распределение [2]. В сухом порошкообразном виде эти продукты представляют собой терморективные смолы, обладающие температурой фазового перехода из твердого в вязкотекучее состояние в диапазоне  $T_g = 50 \div 80$  °С. Растворимость в различных органических растворителях [3] позволяет использовать их в электронных технологиях в качестве материалов тонкопленочных защитных покрытий функционального и технологического назначения. Циклосетчатые структуры олигомеров, в отличие от циклолинейных, получают посредством введения дополнительно в силсесквиоксановую структуру химически связанных спироановых фрагментов  $\text{SiO}_{4/2}$  согидроли-

зом органотрихлорсиланов с тетрахлор– или тетралкоксисиланом [4–6]. Циклосетчатые олигомеры проявляют также реакционноспособные свойства и растворяются в органических растворителях. При этом из–за увеличенной жесткости основной силоксановой цепи фрагментами  $\text{SiO}_{4/2}$  олигомерные смолы, преимущественно с алифатическими углеводородными заместителями (–H; –CH<sub>3</sub>; –C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; –C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) у атомов кремния, утрачивают фазовый переход из смолообразного твердого в вязкотекучее жидкое состояние при обычных условиях. Температура расплавления смол становится выше температуры деструкции органических радикалов, приближаясь в пределе к температуре стеклования оксида кремния. Отсутствие у олигомерных смол размягчения и плавления позволяет формировать из них тонкие технологичные наноразмерные пленки и защитные покрытия с практически не изменяющимися структурными (усадка, рельеф, морфология, внутренние напряжения) и геометрическими (толщина, типоразмеры топологии и др.) параметрами при межоперационных обработках в различных технологических процессах, например при термоотжигах, ионно–плазменном травлении, литографии и др.

Полиэдрические ОССО были получены и идентифицированы ранее как октаэдрические (замкну-

тые) метил- и винилсилсесквиоксаны (объемные «кубики» Me T-8 и Vin T-8), синтезированные из метил- и винилтрихлорсилана, соответственно, с незначительным выходом — 6—10 % (масс.) [7]. Эти продукты представляют собой мелкодисперсные кристаллические порошки, нерастворимые в органических растворителях и не содержащие, по данным ИК-спектроскопии, в структуре гидроксильных групп. Выделенные из продуктов реакции в виде дискретных частиц они были идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) как кристаллические образования с соответствующими кристаллографическими параметрами [7, 8]. Объемные силсесквиоксанные структуры с обрамляющими фенильными радикалами (фенилсилсесквиоксаны) способны в результате полимерхимических превращений образовывать полиэдрические формы, типа Ph T-8, Ph T-10, Ph T-12 и др. При этом большой размер и ароматический характер заместителей у атомов кремния, как было установлено в работе [9], оказывают существенное влияние на формирование полиэдрических политипов.

Повышенный интерес к полиэдрическим ОССО обусловлен возможностью получения из них дискретных гидрофобных частиц, альтернативных гидрофильным аэросилам и не имеющих объемных пор. Из перечисленных силсесквиоксанных соединений наибольший научный и практический интерес представляют полиэдрические метилсилсесквиоксаны (МССО), модифицированные структурными фрагментами  $\text{SiO}_{4/2}$ . Малый размер органического радикала в обрамлении, наличие пористости и относительно развитой поверхности, а также технологичность позволяют рассматривать их как перспективные соединения для создания мелкодисперсных силоксановых частиц кремнеземного характера с гидрофобными свойствами. Синтезированные частицы предполагается использовать в качестве усиливающих наполнителей и связующих при разработке и создании кремнийорганических компаундов и герметиков для защиты и герметизации  $p-n$ -переходов высоковольтных (до 6 кВ) полупроводниковых приборов и интегральных схем. Экспериментальные образцы полиэдрических МССО были успешно испытаны в ОАО «Гиредмет» в качестве мягких абразивов при химико-механическом полировании поверхностей полупроводниковых пластин-подложек теллуридов кадмия [10].

Цель работы — получение полиэдрических МССО со спирановыми структурными фрагментами  $\text{SiO}_{4/2}$  (до 60 % (мол.)) путем гидролиза и соконденсации алкоксилированных *in situ* метилтрихлорсилана (МТХС) с четыреххлористым кремнием (ЧХК), разработка методики выделения из продуктов реакции мелкодисперсных силоксановых частиц, идентификация их структуры и определение размерных параметров.

### Образцы и методы исследования

Получение МССО с химически связанными фрагментами  $\text{SiO}_{4/2}$  осуществляли гидролизом и соконденсацией предварительно алкоксилированной *in situ* [11] смеси МТХС с ЧХК при мольном соотношении исходных мономеров 2 : 3, соответственно, в водно-спиртовой среде [12]. Образующиеся в результате синтеза продукты реакции в виде твердых дискретных частиц выделяли на стеклянном фильтре Шота, отмывали водой от следов  $\text{HCl}$ , высушивали от влаги и помещали в герметичный шкаф для хранения. При этом выход порошкообразных продуктов составлял 99,0—99,4 % (масс.) от загрузки.

Структуру химических связей в МССО изучали методом ИК-спектроскопии в диапазоне 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  на спектрофотометре Bruker Equinox 55/S (фирма Bruker, Германия). Образцы для регистрации ИК-спектров готовили в виде спрессованных таблеток в смеси с  $\text{KBr}$  по стандартной методике. Идентификацию характеристических полос ИК-спектров проводили в соответствии с известными справочными и литературными данными [13].

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на дифрактометре URD-6 (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения и  $\text{Ni}$ -фильтра методом отражения в диапазоне углов  $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$ . Обработку кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния, а также внесение коллимационных поправок выполняли с помощью комплекса программ [14]. Размеры кристаллических областей определяли по методу Селякова—Шерера.

Изучение геометрических форм дискретных силоксановых частиц, рельефа и морфологии их поверхности осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega II XMU—Tescan (фирма Tescan, Чехия) при увеличении  $\times 10000$ .

Определение размерных параметров силоксановых наночастиц в подготовленных пробах суспензионных растворов осуществляли методом лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), основанной на определении спектральных характеристик квазиупругого рассеянного (рассматривается рэлеевское рассеяние) света при прохождении через раствор дисперсной системы с размером частиц 1—2000 нм [15, 16]. Регистрацию биений между рассеянным светом и опорным детерминированным излучением много большей интенсивности фиксировали от одного исходного источника излучения на базе гелий-неонового лазера (ЛГН-207А) с длиной волны 0,6328 мкм и выходной мощностью 2,5 мВт. Измерения осуществляли на спектрометре ЛКС-03, разработанном в Московском инженерно-физическом институте (Государственном университете). Изменение частотных характеристик (сдвигов) рассеянного на микрочастицах излучения составляло  $10^0$ — $10^6$  Гц. Обработку корреляционных спектров флуктуаций света на движущихся частицах проводили после  $\sim 1000$  измерений.

Выделение узких фракций наночастиц из синтезированных продуктов при подготовке проб осуществляли следующим образом. Готовили ацетоновую и водно-ацетоновую (1 : 1) суспензии из расчета 1 мг частиц в 1 мл жидкости, отделяли из суспензий крупные частицы микрометровых размеров методом седиментации и затем отфильтровывали мелкодисперсные частицы через нейлоновую мембрану с размером пор 0,45 мкм. Выбор ацетона в качестве суспензионной среды обусловлен хорошей совместимостью его с МССО и сильным сольватирующим действием, способным образовывать сольватные оболочки на поверхности силоксановых наночастиц. Использование в суспензии сильнополярной воды было обусловлено ее способностью резко изменять сольватирующие свойства ацетона. В эквимолярной смеси ацетон—вода полярные молекулы воды расклинивают сольватные оболочки наночастиц, вплоть до их разрушения. Для приготовления суспензии использовали ацетон марки ОСЧ и деионизованную воду с удельным сопротивлением  $\sim 17$  МОм  $\cdot$  см.

При определении характеристик функций распределения размеров частиц в ацетоне и водно-ацетоновом растворе пределы допускаемых значений систематической относительной погрешности составляли не более  $\pm 20$  %; пределы допускаемых случайных относительных погрешностей — не более 10 %.

### Результаты и их обсуждение

Водный гидролиз МТХС, как известно, сопровождается замещением  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  на  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -группы с последующей их гомоконденсацией и образованием, в зависимости от условий синтеза, циклолинейных (лестничных), октаэдрических и гелеобразных МССО. Получаемые циклолинейные олигомеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение и неустойчивы (лабильны) при переработке и хранении. Октаэдрические МССО образуются как попутные продукты при синтезе циклолинейных олигомеров с выходом, не превышающим 10 % (масс.) от загрузки. Гелеобразные МССО образуются при неуправляемом процессе гидролитической поликонденсации МТХС и содержат в своем составе до 20 % (масс.) сопутствующих золь-фракций.

Получение регулярных МССО-структур и качественных продуктов на их основе осуществляется по разработанной авторами методике гидролизом алкоксиллированных *in situ* МТХС первичными спиртами С1—С2 в режиме кипячения реакционной смеси. Постепенное замещение алкоксигрупп на силанольные и их последующая конденсация способствуют протеканию ступенчатого процесса в управляемом режиме с образованием бездефектных структур. Использование ЧХК в процессе одновременно с МТХС приводит к гидролизу мономеров и их соконденсации с встраиванием в сесквиоксановую ( $-\text{SiO}_{3/2}$ )

структуру спирановых ( $\text{SiO}_{4/2}$ ) фрагментов, которые существенно изменяют силоксановую конструкцию макромолекул. Звенья  $-\text{SiO}_{3/2}$  и  $\text{SiO}_{4/2}$  в совместном присутствии при данных условиях формируют или циклосетчатые, или полиэдрические (замкнутые) силоксановые каркасы. Спирановые фрагменты  $\text{SiO}_{4/2}$  придают силоксановой структуре макромолекул дополнительную жесткость. Первичные полиэдрические силоксановые структуры при выделении из продуктов реакции агломерируют в дискретные частицы, присущие кремнезему. Присутствующие в обрамлении у атомов кремния метильные заместители придают силоксановой структуре органогенный характер, что в значительной мере модифицирует ее поверхность, обеспечивает гидрофобность, органофильность и хорошую совместимость образуемых дискретных частиц при использовании их в органических и неорганических композитах.

В октаэдрическом и структурно модифицированных МССО, как видно из ИК-спектров, представленного на рис. 1 (кривые 1 и 2), отсутствуют  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -группы, химические связи которых обычно интенсивно проявляются в валентной ( $3200-3800$   $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационной ( $\sim 860$   $\text{cm}^{-1}$ ) областях. Силоксановые каркасы, судя по характеру колебаний связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в характеристической области, имеют симметричное строение, соответствующее колебаниям оксидокремниевых соединений с максимумом поглощения при  $1060$   $\text{cm}^{-1}$ . При этом полуширина пика ( $d_{\text{II}}$ ) колебаний связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  (см. рис. 1, кривая 2) за счет введения неорганических фрагментов  $\text{SiO}_{4/2}$  увеличивается по сравнению с октаэдрическим МССО ( $d_{\text{I}}$ ) почти в два раза. Одновременно с уменьшением доли органической составляющей подавляются и уменьшаются интенсивности полос поглощения в области  $605$ ,  $1165$  и  $2900$   $\text{cm}^{-1}$ , отображающие органические метилсилильные ( $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ ) радикалы. Следует отметить, что увеличение количественного содержания фрагментов  $\text{SiO}_{4/2}$  в структуре более 80 % (мол.) приводит к неуправляемому процессу соконденсации трех- и четырехфункциональных мономеров и к формированию гелеобразной структуры со значительным содержанием силанольных групп. В структурированном полимергеле силоксановые связи имеют неупорядоченное (хаотическое) строение, и колебания продольных и поперечных связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  (рис. 1, кривая 3) вносят в ИК-спектр статистически одинаковый вклад. При этом пик колебаний связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  раздваивается, и интенсивности длинно- и коротковолновых полос поглощения практически выравниваются.

Из приведенных ИК-спектров МССО циклолинейной (лестничной) структуры олигомера (рис. 1, кривая 4) и структурированного полимергеля (рис. 1, кривая 3) видно, что формы спектральных линий колебаний связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в соответствующей характеристической области проявляются неодина-

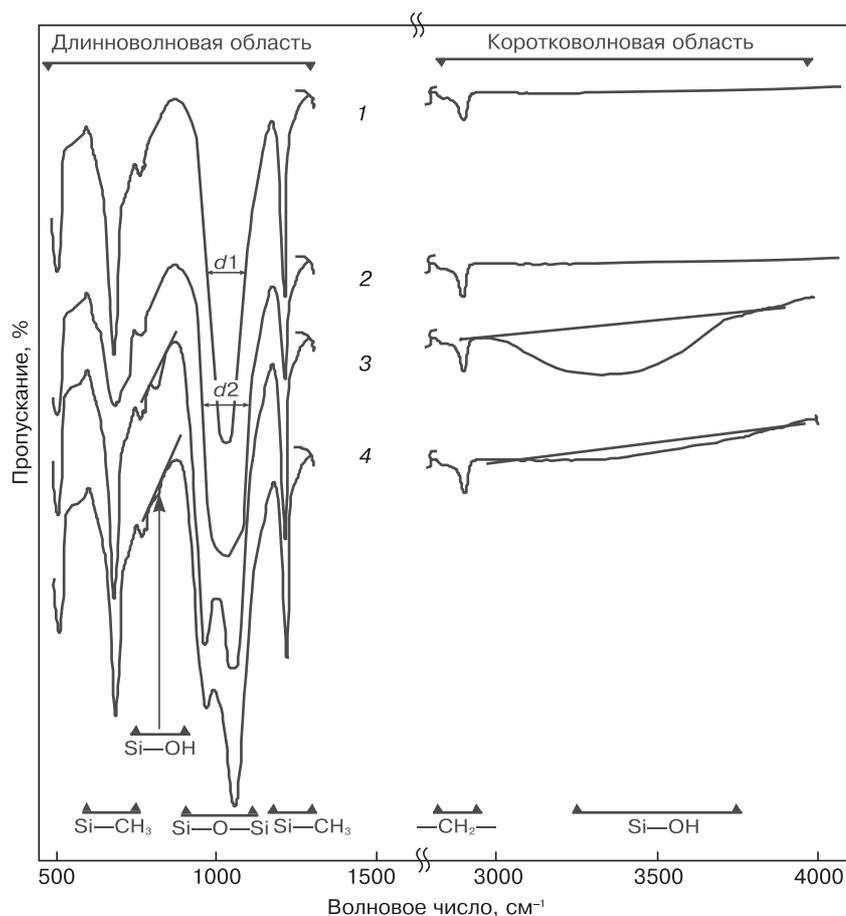


Рис. 1. ИК-спектры МСО:

1 — октаэдрическая структура; 2 — полиэдрическая структура с химически связанными фрагментами  $\text{SiO}_{4/2}$ ; 3 — структурированный полимергель; 4 — циклолинейная (лестничная) структура олигомера

ково. Асимметрия в лестничном построении структуры проявляется в раздвоении характеристического пика на коротковолновую область  $1100 \text{ см}^{-1}$  и на длинноволновую  $1020 \text{ см}^{-1}$ . При этом интенсивность поглощения в коротковолновой области спектра, соответствующая продольным связям  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в циклолинейных структурах, является доминирующей [17].

Соединения на основе МТХС и смеси МТХС/ЧХК синтезированные по методике, предложенной в работе [12], представляют собой мелкодисперсные агрегированные частицы, которые при выделении

и высушивании агрегируют в сыпучие порошки. Схематическое строение элементарных наночастиц, которым соответствуют спектры 1 и 2 на рис. 1, (далее частицы типа I и II соответственно) в общем виде представлено на рис. 2 в виде полиэдрических (замкнутых каркасных) структур, не содержащих  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп.

Методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что синтезированные порошкообразные продукты представляют собой однофазные системы, состоящие из квазикристаллических образований, с периодом  $5,5-8,0 \text{ нм}$ . Причем, как следует из дифракционных рентгенограмм, зоны кристалличности ограничены аморфизованными областями, которые отображают, по-видимому, структуры с деформированными валентными углами химических связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , способными изменяться в широких пределах [18]. Межплоскостные расстояния в структурах типа I и II соответствовали  $0,92-1,04 \text{ нм}$ , что подтверждает схожесть их структурных образований в ближнем порядке.

Изображения агрегированных частиц из первичных структурных типов I и II, полученные с помощью СЭМ при увеличении  $\times 10000$ , приведены на

рис. 3. Агломераты дискретных частиц из первичного структурного типа I существенно отличаются от дискретных частиц из первичного структурного типа II не только составом, но и строением. В процессе синтеза и при выделении из продуктов реакции первичные октаэдрические структуры типа I агрегируют в кристаллические формы «кубиков» (см. рис. 3, а) с широким разбросом по размеру ( $5-20 \text{ мкм}$ ). Дискретные частицы структурного типа II при выделении агрегируют из первичных образований наночастиц размером  $10-15 \text{ нм}$  в сферические формы диаметром  $2-3 \text{ мкм}$  (см. рис. 3, б).

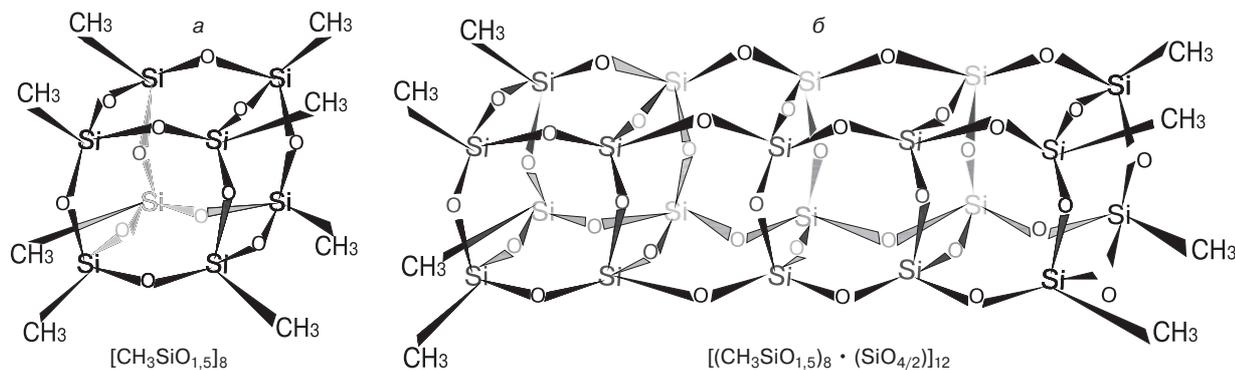


Рис. 2. Первичные наночастицы МССО структурных типов I (а) и II (б)

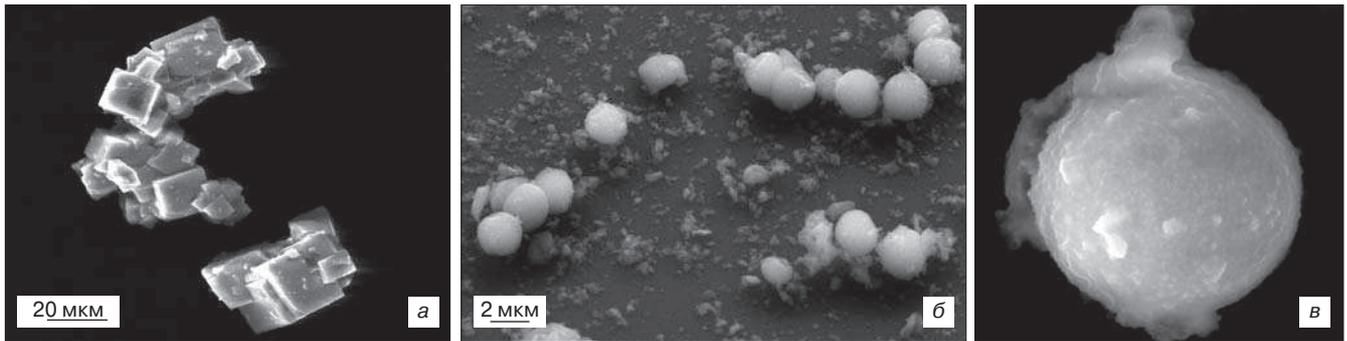


Рис. 3. Изображения дискретных частиц МССО различного состава и строения: а — колония кристаллических частиц  $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]_8$  (структурный тип I); б, в — сферические частицы  $[(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_8 \cdot (\text{SiO}_{4/2})_{12}]_{12}$  (II)

При этом первичные образования наночастиц формируют рельеф и морфологию сферических поверхностей и определяют систему поверхностных пор (см. рис. 3, в).

Размерные параметры и поведение выделенных фракций наноразмерных частиц структурного типа II определяли методом динамического светорассеяния в ацетоновой и водно-ацетоновой (1 : 1) суспензии. После обработки полученных результатов измерений функций распределения светорассеивающих частиц были представлены в виде гистограмм (рис. 4), по оси ординат которых указано процентное содержание частиц в суспензионном растворе, по оси абсцисс — гидродинамический размер частиц.

Как следует из полученных гистограмм, в ацетоне (см. рис. 4, а) происходит объединение силоксановых наночастиц в группировку размером 55—280 нм с образованием сольватной оболочки на поверхности. При добавлении к ацетоновой суспензии сильнополярной воды (рис. 4, б) происходит ослабление и распад сольватной оболочки ацетона и разъединение частиц на две группы с размерами 2,5—2,8 и 25—58 нм. При повторном добавлении ацетона в объем (до определенного предела) происходит перегруппировка и вновь объединение наночастиц в единую группу. Такое конвертирование силоксановых частиц в суспензионных средах в определенном диапазоне концентраций может многократно повторяться. Таким образом, неоднозначное поведение силоксановых наночастиц в суспензионных растворах представляет большой научный и практический интерес. Целенаправленное манипулирование наночастицами в суспензиях может быть использовано как в препаративных целях, так и в технологических работах при решении ряда практических задач, например при разработке высокотехнологичных композитных рецептур и создании материалов с комплексом заданных свойств для электронной техники.

### Заключение

Разработана методика синтеза полиэдрических МССО и получены мелкодисперсные гидрофобные частицы на их основе в виде агрегатированных порошков с выходом 99,0—99,4 % (масс.) от загрузки. Ис-

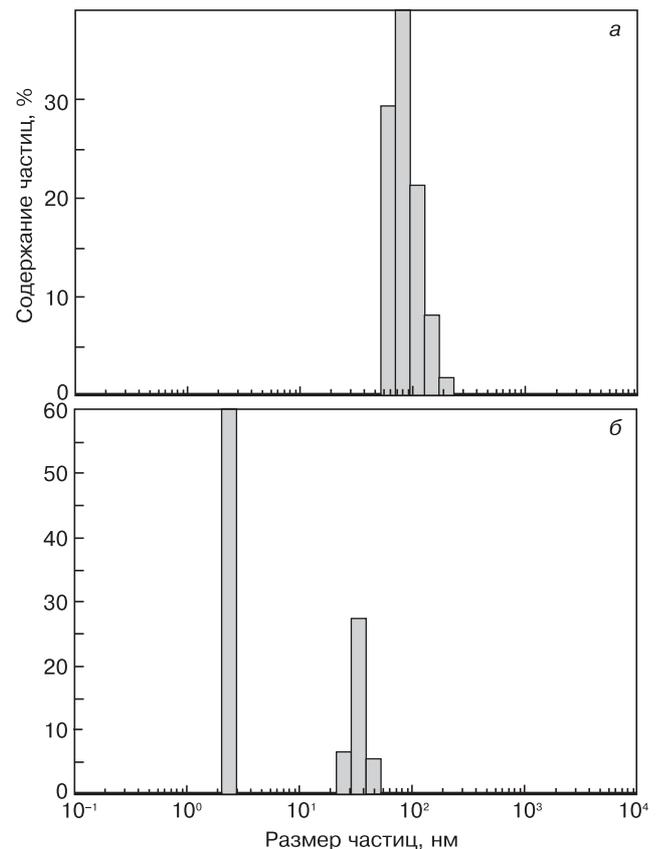


Рис. 4. Гистограммы распределения светорассеивающих наночастиц МССО структурного типа II по гидродинамическим размерам после регуляризации ЛК-спектров в суспензии ацетона (а) и водно-ацетонового раствора (б)

следована структура силоксановых частиц, которые представляют собой кристаллические образования с периодом 5,5—8,0 нм и межплоскостным расстоянием 0,92—1,04 нм в ближнем порядке. Установлено, что введение при синтезе в МССО до 60 % (мол.) спиранных фрагментов  $\text{SiO}_{4/2}$  приводит к образованию полиэдрических структур, не содержащих силанольных групп. Дискретные частицы сферической формы диаметром 2—3 мкм, образующиеся в процессе синтеза и при выделении из продуктов реакции, агломерируют из первичных образований наночастиц размером 10—15 нм. При этом данные первичные образования наночастиц формируют рельеф и морфологию сферических поверхностей дис-

кретных частиц микрометровых размеров и систему их поверхностных пор.

Разработана методика выделения из продуктов реакции силоксановых наночастиц (2,5—280 нм) и подготовки проб из них для проведения дисперсионного анализа методом ЛКС. Методом динамического светорассеяния изучено поведение наночастиц в ацетоновой и водно-ацетоновой суспензионных средах и происходящие при этом изменения их размерных параметров.

#### Библиографический список

1. Андрианов, К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями макромолекул / К. А. Андрианов – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 360 с.
2. Андрианов, К. А. О гидrolитической поликонденсации метилтрихлорсилана / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Изв. АН СССР, сер. Химия. – 1973. – Т. 1. – С. 76—79.
3. Васильева, Т. В. О продуктах гидrolитической поликонденсации метилтрихлорсилана / Т. В. Васильева, К. А. Андрианов, Н. М. Каташук // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т. 17, № 6. – С. 1270—1275.
4. Андрианов, К. А. / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Изв. АН СССР, сер. Химия. – 1977. – № 2. – С. 420—422.
5. Андрианов, К. А. Гидrolитическая поликонденсация четыреххлористого кремния в смеси с оргалохлорсиланами различной функциональности / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Журнал общей химии. – 1973. – Т. 43. – С. 2458—2462.
6. Васильева, Т. В. Гидrolитическая поликонденсация четыреххлористого кремния в смеси с оргалохлорсиланами / Т. В. Васильева, К. А. Андрианов, Б. И. Дьяченко // Там же. – 1973. – Т. 43. – С. 768—771.

7. Андрианов, К. А. О гидrolитической поликонденсации оргалохлорсиланов с четыреххлористым кремнием или кремневыми кислотами при высоких функциональностях смесей / К. А. Андрианов, Н. М. Петровнина, Т. В. Васильева // Там же. – 1973. – Т. 43, вып. 12. – С. 2454—2458.

8. Larsson, K. // Ark. kemi. – 1960. – N 16. – P. 203—206.

9. Barry, A. J. Crystalline organosilsesquioxanes / A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, J. M. Gilkey // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – P. 4248—4252.

10. Аверичкин, П. А. Изготовление подложек на основе CdZnTe с использованием полиэдрических метилсилсесквиоксанов / П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, М. Б. Гришечкин, И. А. Денисов, Н. А. Смирнова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 1. – С. 12—15.

11. Аверичкин, П. А. Гидrolитическая поликонденсация алкоксилорированных (in situ) оргалохлорсиланов непрерывным способом / П. А. Аверичкин, Е. А. Чернышев // Тез. докл. «I Кремнийорганический микросимпозиум». – М., 1994. – С. 22—23.

12. Пат. РФ № 2444539. Способ получения полиэдрических органосилсесквиоксанов / П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов, В. А. Кальнов, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова // (Заявл. 05.10.2010 г.; Опубл. 10.03.2012 г.; Бюлл. № 7.

13. Коптюг, В. А. ИК-спектры кислородсодержащих кремнийорганических соединений. – Новосибирск; 1986. – 182 с.

14. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 230 с.

15. Лебедев, А. Д. Применение лазерной корреляционной спектроскопии для изучения ЭФ биологических объектов в растворах. Инструментальные методы в физиологии и биофизике / А. Д. Лебедев, А. В. Ломакин, В. А. Носкин. – Л.: Наука, 1987. – С. 90—95.

16. Kaszuba, M. / M. Kaszuba, D. McKnight, M. Connah, F. McNeil // J. Nanopart Res. – 2007. – V. 1. – P. 34—41.

17. Волчек, Б. Э. / Б. Э. Волчек, А. П. Пуркина, Н. Н. Никитин // Высокомол. соед. – 1976. – Т. 8А. – С. 1203—1207.

18. Воронков, М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В. П. Миleshkevich, Ю. А. Южелевский. – Новосибирск: Наука, 1976. – 413 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт № 02.513.12.3059).*

*Авторы выражают благодарность В. Г. Певгову и А. Р. Абарёнкову за помощь при проведении измерений размерных параметров силоксановых наночастиц методом лазерной корреляционной спектроскопии.*

## CONTENTS AND ABSTRACTS

### MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

I. Kh. Avetissov, E. N. Mozhevitina, A. V. Khomykov, R. I. Avetissov, A. Yu. Zinovjev, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

**ZnTe Homogeneity Limits** ..... 4  
The homogeneity limits of ZnTe were examined using direct physical-chemical technique in the temperature range 750—1455 K. It was demonstrated that surface oxidation in the room environment results in the distortion of the observed picture such that an excess of a component may appear with a negative sign. At the same time, in the case of non-oxidized ZnTe, it was demonstrated for the first time the stoichiometrical composition lies within the homogeneity limits. The maximum nonstoichiometries were found to be a  $3.4 \cdot 10^{-4}$  and  $4.4 \cdot 10^{-3}$  mole excess of a component per mole of ZnTe for Te at 1369 K and Zn at 1292 K, respectively. At  $T < 1200$  K the solidus lines of both the Te- and Zn-rich boundaries demonstrated retrograde behavior. On the basis of the results obtained from X-ray diffraction and optical microscopy measurements performed on quenched samples, a  $T-x$ -projection including a wurtzite-sphalerite-like phase transformation was proposed for the Zn-Te-system.  
**Key words:** homogeneity limits.

### MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

M. B. Bykova, Zh. A. Goreeva, I. S. Didenko, N. S. Kozlova, V. V. Sidorin\*, National University of Science and Technology MISiS, \*Moscow state technical university of radio engineering, electronics and automation

**The Certified Reference Materials of Organization for Optical Parameters Measurement of Single Crystals and Stocks on Their Base** .. 18  
The effectiveness of metrological control and consequently the credibility of

test results directly depend on the level of certified reference material completeness in laboratory.

In the sphere of single crystals optical parameters measurement the deficiency of state and manufactured certified reference materials takes place. Therefore, the development and application of certified reference materials of organization are reasonable and effective.

The experience of development and application of organization certified reference materials designed for control of stability and guaranteeing of measurement traceability in the testing laboratory «Single crystals and stocks on their base» of National University of Science and Technology «MISIS» is considered.

**Key words:** certified reference material, traceability, system for ensuring the uniformity of measurements, test laboratory, measurement procedure, optical parameters, single crystals

### MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

V. G. Kostishin, I. I. Kaneva, V. G. Andreev, A. N. Nikolaev, E. I. Volkova, University of Science and Technology MISiS

**Research Opportunities Ferrite 2000NM the Short Process Flow** .. 23  
The possibility of obtaining Mn-Zn-ferrite 2000 NM on the short process flow, which differs from the usual lack of diffusion operations roasting and grinding. It is shown that the use of the basic composition in sintering processes develop secondary recrystallization and zonal isolation, leading to the formation of highly inhomogeneous microstructure obtained with low values of the magnetic permeability. A homogeneous microstructure characteristic recrystallization, managed by doping copper oxide and zinc.

By doping CuO permeability far from the desired value, but its temperature coefficient is small. By doping ZnO reached the desired value of magnetic permeability, but dramatically increases its temperature coefficient.