



ISSN 2226-4442

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Межвузовский сборник  
научных трудов**

**ВЫПУСК 5**

**ТВЕРЬ 2013**

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 5**

**ТВЕРЬ 2013**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной  
университет, 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие авторы и читатели! Вашему вниманию предлагается очередной, юбилейный выпуск данного сборника: в этом году он издается в пятый раз без какого-либо перерыва, несмотря на ряд трудностей организационного характера. Импакт-фактор данного издания (в 2011 году он составлял 0,175 по данным РИНЦ) сравним с импакт-факторами ряда отечественных и зарубежных научных журналов. В полной мере оправдался наш замысел, связанный с возможностью публикации статей, отвечающих разным областям знаний, включая физику, химию, биологию и технические науки. Этот замысел отражен и в данном выпуске: в нем много интересных и, надеемся, полезных для читателей статей, в том числе междисциплинарного характера.

Двадцать лет назад отношение к нанотехнологии и нанонауке (этот термин был введен зарубежными авторами для обозначения научных основ нанотехнологии) было явно неоднозначным: от иронии до неоправданно больших надежд. В частности, представители коллоидной химии высказывали мнение, что нанонаукой стали называть то, чем они всю жизнь занимались. С одной стороны, это действительно так: основы физики межфазных явлений и дисперсных систем действительно входят во все курсы коллоидной химии. С другой стороны, главными объектами исследований для коллоидной химии являются коллоидные растворы, а другие типы дисперсных систем, например аэрозоли и, тем более, интегральные электронные схемы, являются для нее далеко не основными объектами. Есть еще одно соображение, оправдывающее выделение нанонауки как самостоятельной дисциплины: появились принципиально новые экспериментальные методы исследования наносистем, включая зондовую микроскопию. И к настоящему времени в полной мере оправдался прогноз Р. Фейнмана, сделанный еще в 1959 году в его известной статье «Внизу полным-полно места» («There is plenty of space at the bottom»). В этой статье было в частности предсказано появление новых экспериментальных методов изучения явлений на наноразмерных масштабах, в ней же отмечались возможные трудности развития нанотехнологии, связанные, в частности, с много большим разбросом в свойствах по сравнению с соответствующими макроскопическими объектами. Тем не менее, Р. Фейнман сделал в данной работе оптимистический прогноз, который в полной мере оправдывается в наши дни.

Приглашаем вас к дальнейшему сотрудничеству, ждем новых интересных работ в области нанонауки и нанотехнологии.

*Редакционная коллегия*

УДК 532.7:532.783:539.213

## **СХЕМА КЛАСТЕРИЗАЦИИ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА**

В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица

*Донбасская академия строительства и архитектуры*

*Украина, Донецкая область, 86123, Макеевка, ул. Державина, 2*

*lnk0013@gmail.com*

**Аннотация:** Разработаны схемы кластеризации жидкости и ее последующей кристаллизации при охлаждении сплавов с ограниченной растворимостью и без взаимной растворимости компонентов. Показано, что переход от жидкого бинарного раствора к твердой фазе происходит по двум параллельным направлениям как в до-, так и в заэвтектической областях. Проанализирована динамика изменения кластерного состояния расплава по мере квазиравновесной и неравновесной кристаллизации.

**Ключевые слова:** *расплавы, бинарная система, сплавы с ограниченной растворимостью, сплавы без взаимной растворимости компонентов, кластеризация, равновесная и неравновесная кристаллизация, твердые растворы, эвтектика.*

Разработке различных схем кластеризации расплавов посвящено немало работ. Наиболее близкими к тематике предлагаемой работы являются схемы, предложенные В.И. Архаровым [1] и О.М. Игнатьевым [2]. Однако обе эти схемы являются узко-специфическими. Первая [1] была разработана только для расплава эвтектического состава в докристаллизационный период и касалась области жидкого состояния выше температур ликвидуса, не затрагивая метастабильную область переохлажденной жидкости. Вторая схема [2], наоборот, разработана лишь для переохлажденного состояния для объяснения аморфизации двухкомпонентного расплава без его кристаллизации. Поскольку целью нашего исследования является установление взаимосвязи кластерного строения расплавов (как выше, так и ниже температур ликвидуса) с процессами кристаллизации, то за базовую основу примем условную диаграмму метастабильного равновесия жидкой и кластерной фаз двойной системы  $A-B$  [2].

На рис. 1 приведена данная схема без каких-либо поправок. Как видим, на нем нанесены штрихованными линиями зоны сосуществования жидкость плюс кластеры  $K_A$  компонента  $A$  в доэвтектической зоне и жидкость плюс кластеры  $K_B$  компонента  $B$  в заэвтектической зоне. Пересечение этих зон образует область  $MSNM$  жидкость плюс смешанные кластеры  $K_A$  и  $K_B$ , а при температурах окончательной аморфизации (стеклования) ниже линии  $MN$  остается смесь «твердых» кластеров  $K_A$  и  $K_B$ .

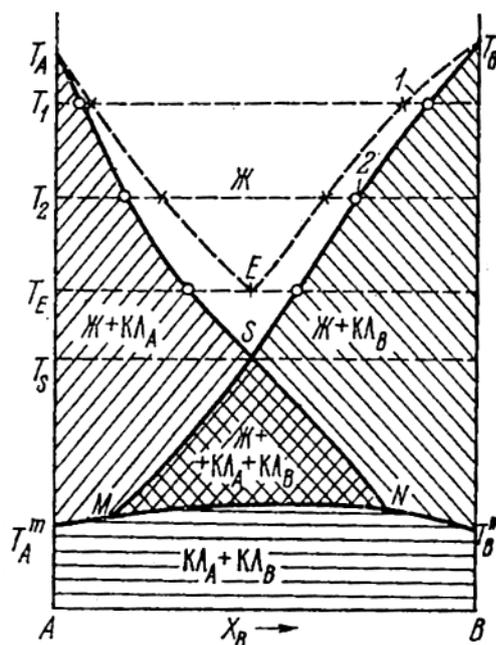


Рис. 1. Диаграмма метастабильного равновесия жидкой и кластерной фаз двойной системы  $A-B$ .

Попытаемся трансформировать данную схему к областям, характеризующим кластерное строение выше температур  $T_L$ , с учетом кластерных моделей жидкостей вблизи температур плавления [3-5]. Основанием для этого служат многочисленные экспериментальные исследования по влиянию перегрева  $\Delta T^+$  расплава относительно температуры плавления (или ликвидуса) на характер последующей кристаллизации при охлаждении [6-8]. В этих работах показано, что как для компонентов  $A$  и  $B$  (химических элементов или соединений), так и бинарных сплавов в жидком состоянии существуют определенные предельные перегревы  $\Delta T_K^+ = T_K^+ - T_L (T_K^+ > T_L)$ . Эти перегревы характерны тем, что при охлаждении «недогретой» предварительно до  $T_K^+$  жидкости при последующем охлаждении происходит квазиравновесная кристаллизация с практическим отсутствием предкристаллизационных самопроизвольных переохлаждений. При этом температуры начала равновесной кристаллизации приходятся для сплавов на линию ликвидуса, а для чистых компонентов на температуру плавления. После же «перегрева» расплава выше  $T_K^+$  и дальнейшего охлаждения жидкость переходит в метастабильное переохлажденное состояние, а самопроизвольная кристаллизация расплава наступает после достижения определенной для каждого сплава температуры  $T_{\min}$  или переохлаждения  $\Delta T^- (\Delta T^- = T_L - T_{\min}, T_{\min} < T_L)$ .

Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [7] кластерное строение расплава сохраняется в жидкости до определенных

температур  $T_K^+$ . При охлаждении слабо прогретого расплава (до  $T_K^+$ ) кристаллизация происходит как бы на собственных кристаллоподобных кластерах – затравках. Поэтому начало кристаллизации при температурах  $T_L$  носит равновесный характер.

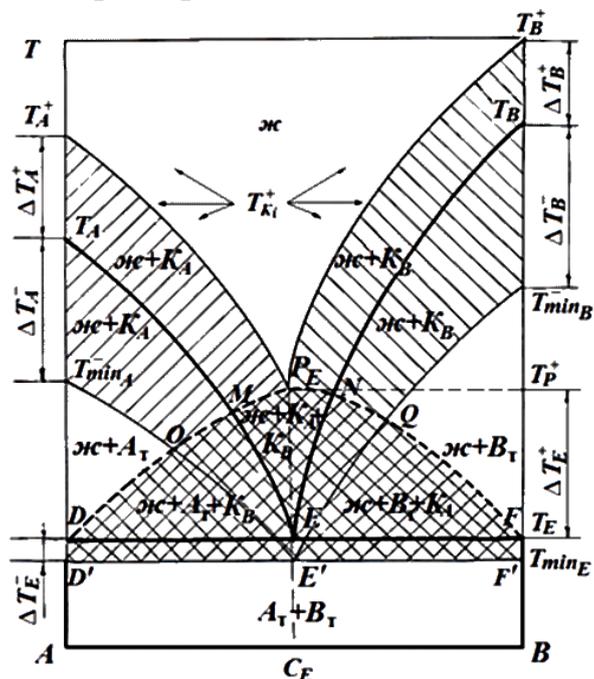


Рис. 2. Схема кластеризации расплавов, начиная от температур  $T_{ki}^+$  выше линии ликвидуса и заканчивая метастабильной с нижними границами  $T_{min_i}^-$ , на примере сплавов без взаимной растворимости компонентов.

При перегревах расплава выше температур ликвидуса кристаллоподобные кластеры полностью разрушаются. При охлаждении такого расплава  $T_K^+$  требуется определенный инкубационный период для восстановления кристаллохимических связей между молекулами и образования кластеров (или зародышей кристаллов).

В результате жидкость переохлаждается до  $T_{min}$ , а кристаллизация при этой температуре носит неравновесный характер [6-8]. Нанесем температуры  $T_K^+$  и  $T_{min}^-$  на диаграмму сплавов эвтектического типа (рис. 2). Линии  $T_A^+ P_E T_B^+$  и  $T_{min_A}^- E' T_{min_B}^-$ , образованные этими температурами, характеризуют всю область существования кристаллоподобных кластеров относительно кривой ликвидуса. Очевидно, что в процессе охлаждения от  $T_K^+$  до  $T_{min}$  в расплаве число кластеров увеличивается, достигая критических концентраций на линиях  $T_{min_A}^- E'$  и  $T_{min_B}^- E'$ . При этом ниже температур ликвидуса  $T_A E$  и  $T_B E$  часть кластеров превращается в устойчивые зародыши кристаллов  $A$  (или  $B$ ), а переохлажденный расплав можно

рассматривать как сосуществование зародышей, кристаллоподобных и некристаллоподобных кластеров. Их взаимная концентрация зависит от условий (температуры, скорости охлаждения, внешних воздействий, примесей и пр.). При достижении критических концентраций кластеров-зародышей, последние сближаются и коагулируют между собой, образуя первичный твердый конгломерат объемом  $V_x$ . При этом выделяется теплота коагуляции, способствующая повышению температуры от  $T_{\min}$  до  $T_L$  и выпадению кристаллов  $A$  в доэвтектической области и кристаллов  $B$  в заэвтектической области. При этом расплав обедняется вторым компонентом, а последующая кристаллизация вновь начинается на линии ликвидуса и окончательно заканчивается при температуре солидуса  $T_E$ . Как показывают последние данные [7,9], кристаллизация сплавов из переохлажденного состояния происходит как бы в два этапа. Первый – вблизи  $T_L$  с выпадением кристаллов  $A$  и второй – вблизи эвтектической температуры  $T_E$ . Очевидно, что при обеднении расплава молекулами второго компонента после появления кристаллов первого компонента, последующее образование кристаллов как  $A$ , так и  $B$  происходит с некоторым запозданием и осуществляется уже вблизи  $T_E$ . Заштрихованные участки на рис. 2 характеризуют наличие кластеров составов  $A$  и  $B$  как выше, так и ниже линий ликвидуса  $T_A E$  и  $T_B E$ . Область же  $D' D P_E F F' D'$ , показанная пересекающимися штрихами, характеризует под «куполом» зону сосуществования кластеров  $K_A$  и  $K_B$  в докристаллизационный период в переохлажденном метастабильном расплаве. Линия  $O P_E Q$ , разграничивающая область смешанных кластеров  $ж + K_A + K_B$  от жидкости, в которой преобладают кластеры одного компонента, напоминает своеобразную кривую расслоения.

В докристаллизационный период заштрихованная площадь фигуры  $T_A^+ P_E E' T_{\min_A}^- T_A^+$  характеризует состояние жидкость плюс кластеры  $K_A$  вещества  $A$ , т.е.  $ж + K_A$  в доэвтектической зоне, а площадь фигуры  $T_B^+ T_{\min_B}^- E' P_E T_B^+$  – состояние  $ж + K_B$  в заэвтектической зоне, как выше, так и ниже линий ликвидуса. Нижняя часть этих областей  $O M P_E N Q E' O$ , образованная при пересечении фигур  $T_A^+ P_E E' T_{\min_A}^- T_A^+$  и  $T_B^+ T_{\min_B}^- E' P_E T_B^+$ , характеризует состояние жидкость плюс смешанные кластеры  $K_A$  и  $K_B$ , т.е.  $ж + K_A + K_B$ .

После начала неравновесной кристаллизации температуры  $T_{\min}^-$  для всех сплавов поднимаются до линии ликвидуса. При этом прекращают свое существование метастабильные области  $T_A E' T_{\min_A}^- T_A$  и  $T_B E' T_{\min_B}^- T_B$ . При

неравновесной кристаллизации в начальный период образуются кристаллы  $A$  в доэвтектической зоне и кристаллы  $B$  в заэвтектической зоне. В дальнейшем кристаллизация от температур ликвидуса до температур солидуса носит обычный равновесный характер. При этом область  $T_A MDT_A$  отражает состояние жидкость плюс кристаллы компонента  $A$  ( $ж + A_m$ ), а область  $T_B NFT_B$  состояние жидкость плюс кристаллы компонента  $B$  ( $ж + B_r$ ). Область под куполом, проходящая через точки  $M$ ,  $E$ ,  $D$ ,  $M$ , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента  $A$  плюс кластеры  $K_B$  компонента  $B$  ( $ж + A_r + K_B$ ) в доэвтектической зоне. Область, проходящая через точки  $N$ ,  $F$ ,  $E$ ,  $N$ , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента  $B$  плюс кластеры  $K_A$  компонента  $A$  ( $ж + B_r + K_A$ ) в заэвтектической зоне. По мере охлаждения расплава и приближения температуры к линии солидуса из оставшейся жидкости в доэвтектической зоне наряду с образовавшимися крупными кристаллами  $A$  в области  $T_A MDT_A$ , в области  $MEDM$  формируются дополнительные мелкие кристаллы  $A$ , а из оставшейся (обедненной компонентом  $A$ ) жидкости и кластеров  $K_B$  образуются мелкие кристаллы  $B_r$ . Таким образом, при температуре солидуса окончательно образуется смесь крупных кристаллов  $A_r$  и эвтектики из мелких кристаллов  $A_r + B_r$ . Аналогичная картина имеет место и в заэвтектической области, где при температурах солидуса на линии  $EF$  формируются крупные кристаллы  $B_r$  и эвтектика из мелких кристаллов  $A_r + B_r$ . Концентрация эвтектики уменьшается по мере приближения к точкам  $D$  и  $F$ , а по мере удаления от этих точек концентрация эвтектики растет, достигая максимума в точке  $E$ .

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что диаграмма состояния, дополненная областями кластерного строения жидкости как выше так и ниже температуры плавления (ликвидуса) позволяет последовательно проследить этапы кластеризации жидкой фазы и последующей кристаллизации в соответствии с кластерно-коагуляционной моделью.

### **Библиографический список:**

1. **Архаров, В.И.** К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов / В.И. Архаров // Физика твердого тела: республиканский межведомственный тематический научно-технический сборник. – 1979. – Вып. 9. – С. 73-80.
2. **Игнатъев, О.М.** Об аморфизации двухкомпонентного расплава эвтектического состава / О.М. Игнатъев // Физика твердого тела: республиканский межведомственный тематический научно-технический сборник. – 1982. – Вып. 2. – С. 71-74.
3. **Уббелоде, А.Р.** Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

4. **Регель, А.Р.** Физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
5. **Баум, Б.А.** Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов. – М.: Metallurgia, 1984. – 208 с.
6. **Данилов, В.И.** Строение и кристаллизация жидкостей / В.И. Данилов. – Киев: Изд-во АН Украинской ССР, 1956. – 568 с.
7. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
8. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 79 с.
9. Methods of phase diagrams determination / Ed. by J.C. Zhao. – GE Global Research USA, 2007. – 505 p.

УДК 541.61:542.62:546.23

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВАКАНСИЙ  
НА МЕЖФАЗНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ И  
ЭНТАЛЬПИЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ  
ЗАРОДЫША КРИСТАЛЛА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

О.В. Александрова

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
Украина, Донецкая область, 86123, Макеевка, ул. Державина, 2  
alexand\_olga\_la@mail.ru*

**Аннотация:** В работе установлены зависимости термодинамических параметров кристаллизации (энтропии, энтальпии и межфазной поверхностной энергии) от концентрации вакансий. Проведен анализ энергии Гиббса при формировании реальных зародышей критических размеров.

**Ключевые слова:** энергия Гиббса, энтропия, энтальпия, межфазная поверхностная энергия, зародыш кристалла, вакансии, критический размер.

При образовании зародыша кристалла из жидкой фазы движущей силой этого процесса является разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G = G_L - G_S$  между жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фазами [1]. Энергия Гиббса состоит из объемной  $\Delta G_V$  и поверхностной  $\Delta G_F$  составляющих

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_F. \quad (1)$$

Считается, что величина  $\Delta G$  есть функция переохлаждения  $\Delta T^-$  относительно температуры плавления  $T_L$ . С учетом изложенного выводятся выражения для расчета критического размера  $l_k$  зародыша кристалла, устойчивого к дальнейшему росту и работы  $A_k$  его образования. Учет различного рода дефектов кристаллической решетки вносит существенные осложнения в эти расчеты.

В данной работе проводится анализ влияния вакансий на межфазную поверхностную энергию и энтальпию кристаллизации, с помощью которых рассчитываются величины  $l_k$  и  $A_k$ . Реальный кристалл можно уподобить бинарной системе твердых растворов замещения [2], у которых в роли «второй компоненты» выступают вакансии, что позволяет использовать известные [3] перестановочные приемы при анализе как конфигурационной  $\Delta S_C$ , так и вибрационной  $\Delta S_V$  составляющих энтропии плавления.

Проанализируем изменение энтропии за счет конфигурационных и частотных характеристик молекул вещества  $A$  с учетом вакансий. Назовем реальный кристалл с вакансиями  $\alpha$ -кристаллом в отличие от идеального кристалла  $A$ .

Вакансии влияют на энтропию  $\Delta S_S^\alpha$   $\alpha$ -кристалла

$$\Delta S_S^\alpha = \Delta S_C^\alpha + \Delta S_V^\alpha, \quad (2)$$

где  $\Delta S_C^\alpha$  и  $\Delta S_V^\alpha$  – конфигурационная и колебательная составляющие энтропии при образовании того же кристалла.

Суммируя обе составляющие по методике [2], получаем выражение энтальпии смещения  $\alpha$ -кристалла с вакансиями с учетом конфигурационной и вибрационной составляющих:

для твердой фазы

$$\Delta S_S^\alpha = Z_S k_B N^{A0} U(X^B), \quad (3)$$

для жидкой фазы

$$\Delta S_L^\alpha = Z_L k_B N^{A0} U(X^B), \quad (4)$$

где  $Z_S, Z_L$  – координационные числа в твердом и жидком состояниях [4] ( $Z_S = 0,5\gamma$ ),  $\gamma$  – поправочный коэффициент, имеющий смысл параметра Грюнайзена [5],  $X^B = N^B / N^{A0}$  – относительная концентрация вакансий в кристалле,

$$U(X) = (1 - X) \ln(1 - X) + X \ln X. \quad (5)$$

Переходя к расчету изменения энтропии  $\Delta S_{LS}$  при плавлении  $\alpha$ -кристалла, имеем  $\Delta S_{LS}^\alpha = \Delta S_S^\alpha - \Delta S_L^\alpha$ , а с учетом (3) и (4) получаем

$$\Delta S_{LS}^\alpha = \Delta Z_{LS} k_B N^{A0} U(X^B), \quad (6)$$

где  $\Delta Z_{LS} = |Z_S - Z_L|$  – разность координационных чисел для твердого и жидкого состояния.

Из (3) и (4) видна прямая связь между изменениями координационных чисел  $\Delta Z_{LS}$  и параметрами Грюнайзена ( $\Delta\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L$ ):  $\Delta\gamma_{LS} \approx 2\Delta Z_{LS}$ .

Параметр Грюнайзена  $\gamma$  есть мера объемной зависимости широкого спектра физических характеристик тела: плотности  $\rho$ , теплоемкости  $c_v$ , термического коэффициента расширения  $\alpha$ , модуля всестороннего сжатия  $H$  [6]  $\gamma = \alpha H / \rho c_v$ . При плавлении твердого тела перечисленные параметры испытывают резкие изменения. Следовательно, скачком должен измениться и параметр Грюнайзена  $\Delta\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L$ . В литературе [7-8] достаточно сведений об изменении координационного числа  $\Delta Z = |Z_S - Z_L|$  сразу после плавления. Например, для *Bi* это изменение равно 0,7; для *Sb* – 0,4; для *Cu* – 0,5; для *Ni* – 0,6. Это позволяет вычислить изменения параметра Грюнайзена для перечисленных веществ: соответственно  $\Delta\gamma_{LS} = 1,4; 0,8; 1,0; 1,2$ .

Изменение энтропии (6) приводит к соответствующему изменению энтальпии плавления [5,9]

$$\Delta H_{LS}^{\alpha} = \Delta H_{LS}^A + (\Delta Z_{LS} k_B T_L^A / m_0^A) U(X^B), \quad (7)$$

где  $\Delta H_{LS}^A$  – энтальпия плавления вещества  $A$ ,  $T_L^A$  – температура плавления. Очевидно, что при  $X \rightarrow 0$ ,  $\Delta H_{LS}^{\alpha} \rightarrow \Delta H_{LS}^A$ , т.е. при уменьшении концентрации вакансий энтальпия плавления дефектного кристалла стремится к энтальпии бездефектного кристалла.

Поверхностная составляющая энергии Гиббса  $\Delta G_F$  в (1) зависит от межфазного поверхностного натяжения  $\sigma_{LS}$ . «Свободная» поверхностная энергия  $\sigma_L^{\alpha}$  кристалла  $A$  зависит от числа поверхностных вакансий  $N_F^B$  на единицу площади  $F$  поверхности. Эта зависимость может быть описана уравнением Шишковского [10]

$$\sigma_S^{\alpha} = \sigma_S^A + (k_B T_L^A N_F^A / F) \ln(1 - N_F^B / N_F^A), \quad (8)$$

где  $N_F^A$  – число молекул  $A$  на поверхности кристалла  $A$ ,  $\sigma_S^{\alpha}$  – поверхностная энергия бездефектного кристалла  $A$ .

Введя понятие доли поверхностных вакансий ( $N_F^B / N_F^A = X_F$ ) и адаптируя уравнение (8) для случая межфазной энергии  $\sigma_{LS}^{\alpha}$  за счет изменения доли вакансий для  $\alpha$ -дефектного кристалла, находящегося в контакте с жидкой фазой, можно записать

$$\sigma_{LS}^{\alpha} = \sigma_{LS}^A + k_B T_L^A p^A U(X_F^B), \quad (9)$$

где  $p^A = N_F^A / F$  – ретикулярная плотность кристалла  $A$ .

Очевидно, что относительная доля  $X_F^B$  эквивалентна относительной объемной доле, т.е.  $X_F^B = X_V^B$ , поэтому для реального кристалла на границе с расплавом можно записать

$$\sigma_{LS}^{\alpha} = \sigma_{LS}^A + k_B T_L^A p^A U(X_V^B), \quad (10)$$

где  $\sigma_{LS}^A$  – межфазная поверхностная энергия на границе жидкость-идеальный кристалл.

При образовании зародыша общее изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , как отмечалось ранее (1), зависит не только от объемной  $\Delta G_V$ , но и от поверхностной  $\Delta G_F$  составляющих. Для зародыша кубической формы с длиной ребра  $l$  при наличии вакансий

$$\Delta G^{\alpha} = -\Delta G_V^{\alpha} + \Delta G_F^{\alpha} = -l^3 \Delta \mu_V^{\alpha} + 6l^2 \sigma_{LS}^{\alpha}, \quad (11)$$

где  $\Delta \mu_V^{\alpha} = \Delta H_{LS}^{\alpha} \Delta T^{-} \rho^{\alpha} / T_L^A$  – изменение химического потенциала на единицу объема,  $\rho^{\alpha}$  – плотность кристалла с вакансиями,  $\Delta H_{LS}^{\alpha}$  – энтальпия плавления,  $[\Delta H_{LS}^{\alpha}] = \text{Дж/кг}$ .

$$\Delta G^{\alpha} = -l^3 \Delta H_{LS}^{\alpha} \Delta T^{-} \rho^{\alpha} / T_L^A + 6l^2 \sigma_{LS}^{\alpha}. \quad (12)$$

Поскольку  $\Delta G^{\alpha}$  есть функция двух переменных  $l$  и  $X$ , то условием границы устойчивости зародыша критических размеров является

$\partial^2(\Delta G^\alpha) / \partial l \partial X = 0$ . С учетом зависимостей  $\Delta H_{LS}^\alpha$  (7) и  $\sigma_{LS}^\alpha$  (10) от  $X$  из (12) следует

$$l_k^\alpha = 4T_L^A p^\alpha m_0^A / \Delta T^- \rho^\alpha \Delta Z_{LS}. \quad (13)$$

Из выражения (13) следует, что при «очищении» кристалла  $A$  от вакансий критический размер  $l_k^\alpha$  дефектного зародыша будет стремиться к критическому размеру  $l_k^A$  зародыша идеального кристалла, т.е. при  $X^B \rightarrow 0$ ,  $l_k^\alpha \rightarrow l_k^A$ , где

$$l_k^A = 4T_L^A p^A m_0^A / \Delta T^- \rho^A \Delta Z_{LS}. \quad (14)$$

В отличие от известных [1,11] выражений для  $l_k$  в формулах (13-14) фигурируют конкретные кристаллохимические параметры зародышей кристаллов (как чистых компонентов, так и бинарных сплавов).

Подставляя (13) в (12), можно определить работу образования зародыша с вакансиями  $A_k^\alpha = \Delta G_k^\alpha$  в расчете на одну элементарную ячейку. Так, для висмута  $l_k^\alpha \approx 2-3$  нм,  $A_k^\alpha \approx 0,4-0,6$  эВ, а для сурьмы  $l_k^\alpha \approx 1,6-2,5$  нм,  $A_k^\alpha \approx 0,72-0,89$  эВ.

### Библиографический список:

1. **Фольмер, М.** Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
2. **Коттрелл А.Х.** Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Металлургиздат, 1961. – 288 с.
3. **Штремель, М.А.** Прочность сплавов. Дефекты решетки / М.А. Штремель. – М.: Металлургия, 1982. – 278 с.
4. **Соколовский, Е.М.** Металлохимия / Е.М. Соколовский, Л.С. Гузей. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
5. **Регель, А.Р.** Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – 308 с.
6. **Новиков, И.И.** Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И.И. Новиков, К.М. Розин. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
7. **Татарина, Л.И.** Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л.И. Татарина. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
8. **Скрышевский, А.Ф.** Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
9. **Зиновьев, В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
10. **Козлова, О.Г.** Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова. – М.: МГУ, 1980. – 368 с.
11. **Чалмерс, Б.** Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.

УДК 539.25+620.187

## **ПОЛУЧЕНИЕ 3-D ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОПОКРЫТИЯ ХРОМА НА СТЕКЛЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков,  
П.С. Кутилин, А.С. Михайлов, О.В. Михайлова  
*Тверской государственный университет*  
*nsdobnyakov@mail.ru*

**Аннотация:** В данной работе проведен анализ 3-d изображений нанопокрывтия хрома на диэлектрической подложке (стекло), полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа, а также получены их вольт-амперные характеристики.

**Ключевые слова:** *нанопокрывтие хром на стекле, 3-d изображения, силовая туннельная микроскопия (СТМ), вольтамперные характеристики.*

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Свойства таких пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Необходимо отметить существующую зависимость между морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами. Микроскопический анализ поверхности, полученной в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер – объект дробной размерности [2].

В данной работе на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G» были получены 3-d изображения нанопокрывтий хрома на диэлектрической подложке (стекло) (см. рис. 1). Анализ рельефа нанопокрывтия хрома позволяет сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности, таким образом можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной наноструктурой. Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность структуры, так и на физические свойства пленок являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки. Нами было установлено, что на наноуровне структурные образования нанопокрывтия хрома на

диэлектрической подложке (стекло) могут быть расположены равномерно и иметь размеры, значительно меньшие нанотехнологической границы  $100 \text{ нм}$  во всех направлениях, т.е. относятся к наноструктурным образованиям (характерный размер порядка  $40\text{--}60 \text{ нм}$ ).

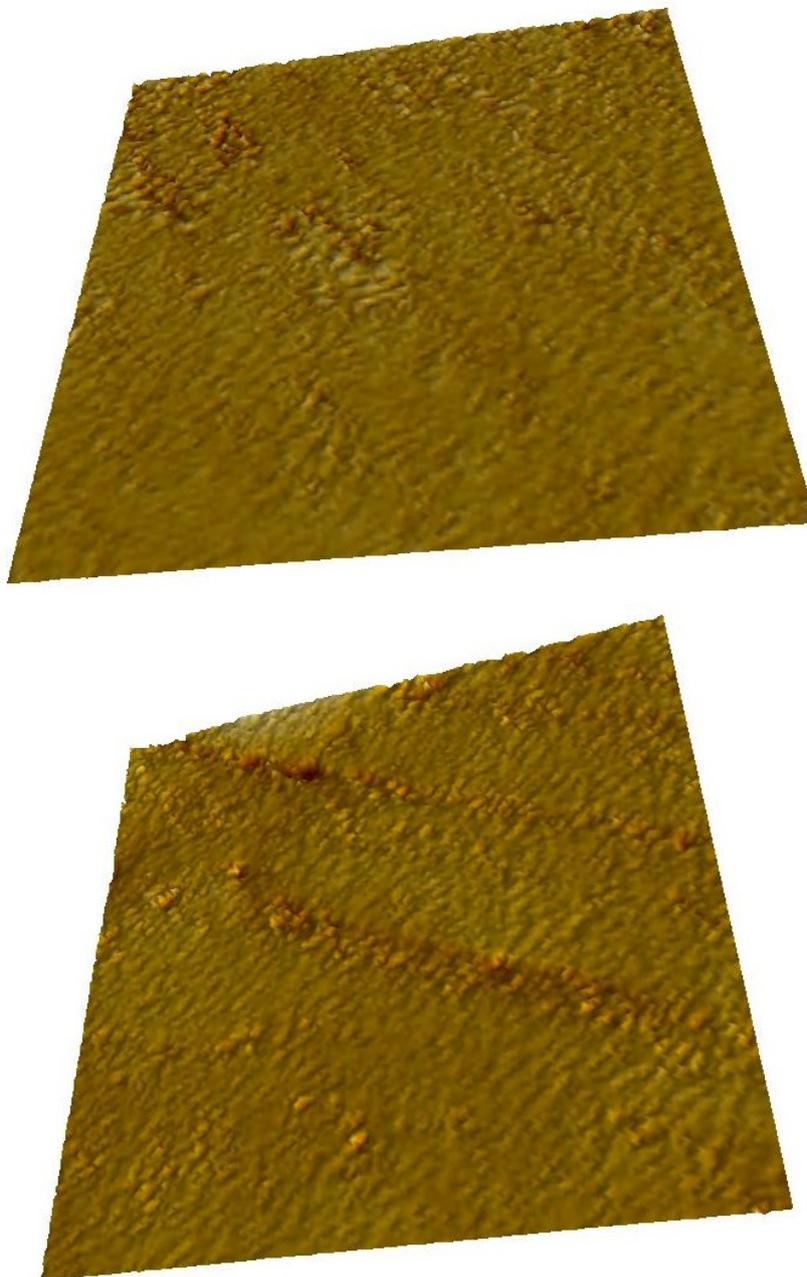


Рис. 1. 3-d изображения нанопленок хрома на диэлектрической подложке (стекло), полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа: верхний рисунок ( $1,6 \times 1,6 \text{ мкм}^2$ ) и нижний рисунок ( $3,0 \times 3,0 \text{ мкм}^2$ ).

При этом также отметим существующую неоднородность толщины пленки: на поверхности имеются структуры, отличающиеся по размерам. По нашей оценке, глубина впадин лежит в пределах  $30 \text{ нм}$ , а высота пиков

не превышает 15 нм. При этом анализ рис. 2 показывает, что образец в целом имеет достаточно ровные участки – «плато», когда разница высот между пиками и впадинами составляет менее 15 нм (см. рис. 2). Очевидно, что исследование именно таких структурных элементов нанопокрyтия представляет интерес с точки зрения обнаружения фрактальной структуры [3-4], изучения размерных эффектов отдельных структурных элементов нанопокрyтия при изменении внешних факторов (способность к коалесценции, поверхностные свойства, температура плавления и т.д.), а также имеет ярко выраженный технологический интерес [5].

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта зонд–поверхность в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца. Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка 0,1–1 В и туннельных токов на уровне 0,1–1 нА сопротивление туннельного контакта  $R_t$  по порядку величин составляет  $10^8 \div 10^{10}$  Ом. Как правило, сопротивление исследуемых образцов  $R_s$  существенно меньше  $R_t$ , и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта. Характер туннельной ВАХ существенно зависит от энергетического спектра электронов в образце. В туннельном токе участвуют, в основном, электроны с энергиями вблизи уровня Ферми. При прямом смещении электроны туннелируют из заполненных состояний зоны проводимости зонда на свободные состояния зоны проводимости образца. При обратном смещении электроны туннелируют из образца в зонд. Величина туннельного тока определяется напряжением смещения, коэффициентом прозрачности барьера и плотностью состояний вблизи уровня Ферми. СТМ позволяет исследовать не только морфологию поверхности образца, но и ее локальную электронную структуру. Получаемая из этих данных информация об электронной структуре образца может быть сильно искажена влиянием различных факторов, которые не всегда можно учесть. Нами было изучено влияния параметров туннельной системы на вид ВАХ на примере модельной системы острие (вольфрам) – образец (хром на стекле). На рис. 3 приведены результаты серии измерений ВАХ, сделанных без замены острия. Кривая, соответствующая одному из первых сканов (см. рис. 4 кривая 1), оказалась асимметричной относительно знака напряжения, что свидетельствует о влиянии электронной структуры острия. При проведении многократных измерений с одним и тем же острием зависимость становится более симметричной относительно знака напряжения (см. рис. 4 кривая 2). Из этого можно сделать вывод, что электронная структура острия изменилась, что может быть объяснено частичным массопереносом с образца на острие.

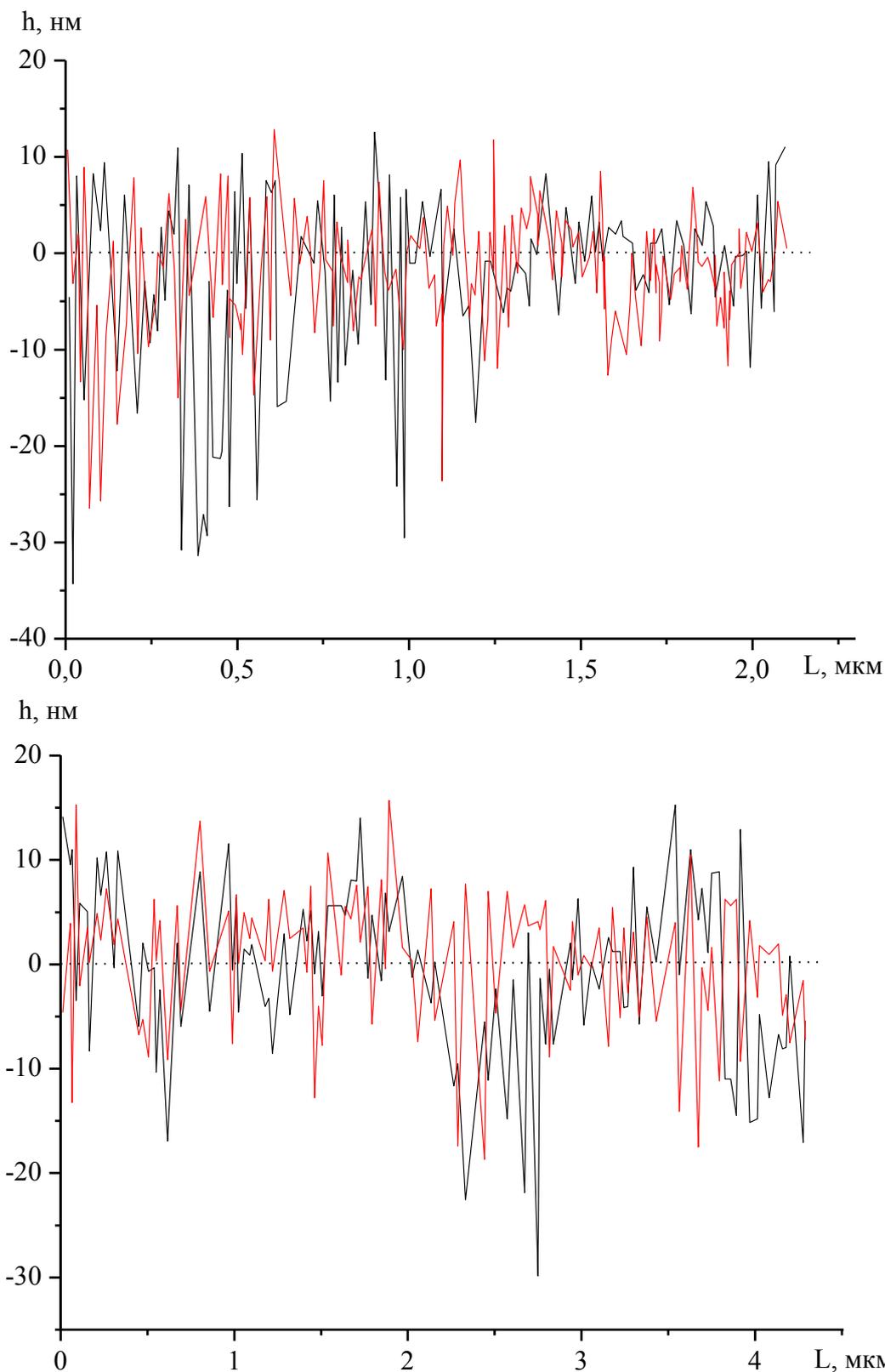


Рис. 2. Профиль поверхности образца «хром на стекле» по направлениям главной (черная кривая) и побочной (красная) диагоналей, образцов показанных на рис. 1. Среднеквадратичная величина толщины образца – 60 нм, среднеарифметическое значение профилей рельефов – 10 нм.

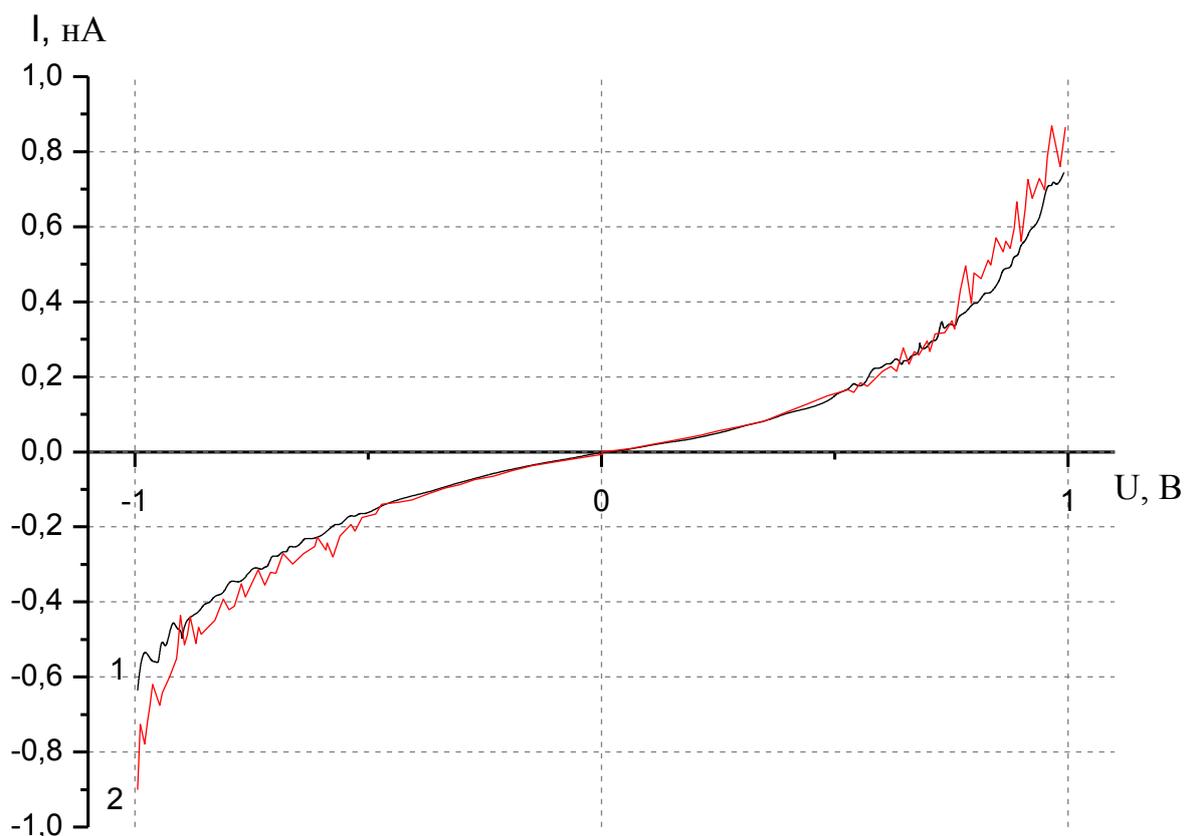


Рис. 3. Кривая 1 ВАХ контакта вольфрам – хром. Кривая 2 отвечает долговременному использованию зонда и наличию эффекта термического расширения.

Кроме того, при изменении напряжения между острием и образцом может происходить термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Джоуля–Ленца и термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Ноттингама) [6]. Этот эффект также оказывает влияние на ВАХ туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Насколько сильно влияние описанных выше эффектов на ВАХ можно видеть из сравнения кривых 1 и 2 ( см. рис. 3).

В заключении отметим, что для дополнительной планаризации рельефа поверхностей небольшой площади, в том числе нанометрового масштаба, в настоящее время применяется эффект преимущественного распыления выступов рельефа поверхности по сравнению с распылением впадин на поверхности при облучении образца наклонно падающими пучками ионов. Например, в работе [7] методом СТМ исследовалась поверхность пленок хрома, осажденных на полированную поверхность стекла до и после обучения пучком ионов аргона, при этом шероховатость

поверхности после облучения в 5–8 раз в зависимости от режима ионного облучения.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-31593-мол-а и № 13-03-00119-а).*

### **Библиографический список:**

1. **Будаев, В.П.** Фрактальная нано- и микроструктура осажденных пленом в термоядерных установках / В.П. Будаев, Л.Н. Химченко // Вопросы атомной науки техники. Серия «Термоядерный синтез». – 2008. – Вып. 3. – С. 34-61.
2. **Смирнов, Б.М.** Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – М.: Наука, 1991. – 156 с.
3. **Зыков, Т.Ю.** Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии / Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – №4. – С. 309-313.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** Применение метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования рельефа различной размерности золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – №41. – Вып. 6. – С. 112-119.
5. **Патент 2253704 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C25D 3/04.** Способ получения гальванических фрактальных покрытий хрома / Л.А. Битюцкая, Ю.В. Соколов; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2003129754/02; опубл. 10.06.2005.
6. **Рабинович, Р.М.** Теоретическое исследование изменения длины острия СТМ вследствие разогрева энергией Ноттинггама / Р.М. Рабинович // Седьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных Тезисы докладов, Санкт-Петербург (5-10 апреля 2001). – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2001. – С. 242.
7. **Holzwarth, M.** Preparation of atomically smooth surface via sputtering under glancing incidence conditions / M. Holzwarth, M. Wissing, D.S. Simeonova et al // Surface Science. – 1995. – V. 331-333 Part B. – P. 1093-1098.

УДК 544.344.016.2:539.216.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ВКЛАД В МЕЖФАЗНУЮ ЭНЕРГИЮ  
НА ГРАНИЦЕ КОНТАКТА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМИ СРЕДАМИ**

Л.П. Арефьева<sup>1</sup>, И.Г. Шебзухова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский федеральный университет  
355000, Ставрополь, пр. Кулакова, 2

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет  
360000, Нальчик, ул. Чернышевского, 173  
ludmilochka529@mail.ru

**Аннотация:** В рамках модифицированного электронно-статистического метода Френкеля – Гамбоша – Задумкина получены выражения для температурного вклада в межфазную энергию на границе контакта низкоразмерных металлических систем с различными средами. Оценен вклад в температурный коэффициент, обусловленный размытием уровня Ферми. На примере родия показаны температурная и размерная зависимости температурного вклада для межфазных границ тонкая пленка – вакуум и малая частица – собственный расплав.

**Ключевые слова:** межфазная энергия, температурная зависимость, тонкие пленки, малые частицы, расплав.

Вопрос зависимости межфазной энергии (МЭ) от температуры тесно связан с вопросами размерной зависимости температуры фазового перехода, роста, устойчивости и формы металлических частиц и пленок. Знание величины температурного коэффициента МЭ позволяет оценить изменение температуры фазового перехода в зависимости от размеров твердой фазы [1-3].

В работах [4-6] были получены выражения для температурного вклада в МЭ полубесконечного кристалла на границе с вакуумом, собственным расплавом и неполярными органическими жидкостями. В работах [7,8] получены выражения для случая границы раздела малая частица – собственный расплав и тонкая пленка – вакуум. При этом авторы не учитывали температурное размытие уровня Ферми и проводили лишь приближенную оценку температурного вклада. Этот недостаток был устранен в работах [9,10] для случая полубесконечный кристалл – несобственный расплав, малая частица – собственный расплав.

В данной работе проводится попытка оценить температурный вклад в МЭ и его размерную зависимость для малых частиц и тонких пленок переходных металлов на различных границах контакта: вакуум, собственный расплав.

Как и в работе [4] при определении температурного вклада в МЭ для границы металл – среда будем рассматривать ионную  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$  и электронную  $f_{\omega 12}^{(Tэ)}$  составляющие температурного вклада, обусловленные колебательным

движением ионов расплава и температурным размытием энергии Ферми. Также учитываем, что  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$  складывается из гармонической  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$  и ангармонической  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$  частей свободной энергии колебательного движения. Температурный вклад в МЭ определяется выражением [4] как разность свободной энергии колебательного движения ионов металла  $F(\infty)$  при  $T \gg \theta$  ( $\theta$  – температура Дебая) с учетом ангармоничности и свободной энергии колебаний в  $k$  – плоскости переходного слоя  $F(x_k)$ , параллельного гиббсовой поверхности  $x_{\Gamma}$  раздела,

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tu)} = \sum_k [F(x_k) - F(\infty)] n^{(k)}(hkl), \quad (1)$$

или переходя от суммирования к интегрированию

$$f_{\omega 12}^{(Tu)} = \int_0^{x_{\Gamma}} [F(x) - F(\infty)] \cdot n_v(x) dx, \quad (2)$$

где  $n_v(x)$  – число ионов в  $1 \text{ см}^3$  металла. Переходя к безразмерной переменной  $\varepsilon$  и подставляя выражения для  $F(\infty)$  и  $F(x_k)$  [4] в (2), получим

$$f_{\omega 12}^{(Tu)} = 3k_B T s^* \int_0^{\varepsilon_{\Gamma}} [\ln \chi_i^{3/2}(\varepsilon)] \cdot n_v(\varepsilon) d\varepsilon + 3k_B T^2 g(\infty) \int_0^{\varepsilon_{\Gamma}} [1 - \chi_i^{3/2}(\varepsilon)] \cdot n_v(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3)$$

Здесь  $s^*$  – линейный параметр, приводящий уравнения Томаса-Ферми к безразмерному виду,  $\varepsilon_{\Gamma}$  – граница Гиббса,  $g(\infty) = 5k\beta^2/6m\omega^6(\infty)$ ,  $\beta$  – первый коэффициент ангармоничности, связанный с термическим коэффициентом линейного расширения  $\alpha_l$ ;  $a = 2\bar{R}$  – среднее расстояние между ионами ( $\bar{R}$  – равновесный радиус элементарного шара).

$$\chi_{iR}(\varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi_{pR}(\varepsilon_R)}{(1 - (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^6} \quad \text{при } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_R, \quad (4)$$

$$\chi_{eR}(\varepsilon) = \frac{1}{(1+p)^{2/3}} + \frac{\chi_{pR}(\varepsilon_R) - (1+p)^{-2/3}}{(1 + (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^n} \quad \text{при } \varepsilon \geq \varepsilon_R \quad (5)$$

Здесь  $\varepsilon_R$  – радиус частицы,  $p$  – скачок плотности при плавлении твердой фазы,  $\chi_{pR}(\varepsilon_R)$ ,  $n$  и  $c$  находятся из граничных условий и условий непрерывности [5].

Так как при всех значениях  $k$  в формуле (4) для  $\chi_i(\varepsilon)$  можно считать

$$(1 - \chi_{pR}(\varepsilon_R)) \left(1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_R}{c}\right)^{-6} \ll 1, \text{ то получаем:}$$

$$f_{\omega 12}^{(Tu)} = -\frac{0,9k_B T s^*}{\Omega} \int_0^{\varepsilon_{\Gamma}} \left(1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_R}{c}\right)^{-6} d\varepsilon - 3,6s^* D^* \left(\frac{2\pi k_B}{h} \alpha_l \bar{R} \theta T\right)^2 \cdot \int_0^{\varepsilon_{\Gamma}} \left(1 - \frac{\varepsilon - \varepsilon_R}{c}\right)^{-6} d\varepsilon, \quad (6)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Выполнив интегрирование и приняв во внимание изменение числа частиц на  $1 \text{ см}^2$  поверхности вследствие расширения металла в формуле

для  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$ , получим следующее выражение для температурной зависимости МЭ, обусловленной ионной компонентой металла

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tu)} = -\frac{1}{5} s^* k_B T c \left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_R}{c} \right)^{-5} - \left( 1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right] \left\{ \frac{0,9}{\Omega} + \frac{3,6 \alpha_e^2 R^2 \theta^2 T D^* (2\pi)^2 k_B}{h^2} \right\}, \quad (7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $D^*$  – плотность твердой фазы.

Электронный вклад в  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$  рассчитаем согласно [4]. Температурное размытие границы Ферми обуславливает добавочную свободную энергию электрона

$$\Delta F = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*}. \quad (8)$$

где  $\mu_0^* = e\lambda V_i$  – энергия Ферми металла для случая рассматриваемой границы раздела фаз. Объемная плотность этой дополнительной энергии в любой плоскости переходного слоя металл – собственный расплав

$$\varpi_p = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*(x)} \rho(x) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*(x)} \lambda^{2/3} \rho^{2/3}(\infty) \rho^{1/3}(x), \quad (9)$$

где  $\rho(x)$  – объемная плотность электронного газа. Поэтому избыточная свободная энергия, связанная с размытием границы Ферми во внутренней области металла, будет давать следующий вклад в  $f_{\omega 12}$  металла на границе с собственным расплавом

$$f_{\omega 12}^{i(Tu)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*} \lambda^{2/3} \rho^{2/3}(0) \int_0^{x_{\Gamma}} [\rho_i^{1/3}(x) - \rho_i^{1/3}(0)] dx. \quad (10)$$

Внешняя часть распределения электронной плотности ( $x > x_{\Gamma}$ ) даст вклад в  $f_{\omega 12}^{(Tu)}$

$$f_{\omega 12}^{e(Tu)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*} \lambda^{2/3} \rho^{2/3}(0) \left\{ \int_{x_{\Gamma}}^{x_R} [\rho_i^{1/3}(x) - \rho_e^{1/3}(\infty)] dx + \int_{x_R}^{\infty} [\rho_e^{1/3}(x) - \rho_e^{1/3}(\infty)] dx \right\}. \quad (11)$$

Суммируя (10) и (11) и переходя к безразмерной переменной и функциям  $\chi_i(\varepsilon)$  и  $\chi_e(\varepsilon)$ , получим полный вклад в МЭ металла, обусловленный температурной зависимостью фермиевской энергии

$$f_{\omega 12}^{(T)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*} s^* \lambda \rho(0) \times \left\{ \int_0^{\varepsilon_{\Gamma}} [\chi_i^{1/2}(\varepsilon) - 1] d\varepsilon + \int_{\varepsilon_{\Gamma}}^{\varepsilon_R} \left[ \chi_i^{1/2}(\varepsilon) - \left( \frac{\rho_e(\infty)}{\rho_i(0)} \right)^{1/3} \right] d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\infty} \left[ \chi_e^{1/2}(\varepsilon) - \left( \frac{\rho_e(\infty)}{\rho_i(0)} \right)^{1/3} \right] d\varepsilon \right\}. \quad (12)$$

Или, ввиду того что  $\rho_i(0) = z/\Omega$  и  $\frac{\rho_e(\varepsilon)}{\rho_i(0)} = (1+p)^{-1}$ , имеем:

$$f_{\omega 12}^{(T\varepsilon)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*} \frac{s^* z \lambda}{\Omega} \left\{ \int_0^{\varepsilon_\Gamma} [\chi_i^{1/2}(\varepsilon) - 1] d\varepsilon + \int_{\varepsilon_\Gamma}^{\varepsilon_R} \left[ \chi_i^{1/2}(\varepsilon) - \frac{1}{(1+p)^{1/3}} \right] d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\infty} \left[ \chi_e^{1/2}(\varepsilon) - \frac{1}{(1+p)^{1/3}} \right] d\varepsilon \right\}. \quad (13)$$

Здесь  $z$  – среднее число свободных электронов на атом металла;  $\Omega$  – объем элементарного шара. Разложив в ряд  $\chi_i^{1/2}(\varepsilon)$  и проинтегрировав (13), получили вклад в температурный коэффициент МЭ, обусловленный размытием уровня Ферми:

$$f_{\omega 12}^{(T\varepsilon)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*} \frac{s^* z \lambda}{\Omega} \left\{ \frac{c(1-\chi_p(0))}{10} \left( 1 - \left( 1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right) - \left( 1 - \frac{1}{(1+p)^{1/3}} \right) (\varepsilon_R - \varepsilon_\Gamma) + \frac{Ac(1+p)^{1/3}}{2(n-1)} \right\}. \quad (14)$$

Аналогично, исходя из тех же положений, получаем выражения для температурного вклада в МЭ на границе малая частица – вакуум, тонкая пленка – вакуум, тонкая пленка – расплав.

Решение уравнения Томаса – Ферми для малой частицы на границе с вакуумом:

$$\chi_{iR}(\varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi_R(\varepsilon_R)}{(1 - (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^6} \quad \text{при } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_R, \quad (15)$$

$$\chi_{eR}(\varepsilon) = \frac{\chi_R(\varepsilon_R)}{(1 + (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^4} \quad \text{при } \varepsilon \geq \varepsilon_R. \quad (16)$$

Проинтегрировав выражение (12) с учетом  $\rho_i(0) = z/\Omega$ ,  $\frac{\rho_e(\varepsilon)}{\rho_i(0)} = 0$ , (15) и (16) для случая границы контакта малая частица – вакуум получим

$$f_{\omega 12}^{(T\varepsilon)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{4\mu_0^*} \lambda s^* \frac{z}{\Omega} \left\{ \varepsilon_R - \varepsilon_\Gamma + c \chi^{1/2}(\varepsilon_R) \right\}. \quad (17)$$

Для температурной зависимости МЭ на границе частица – вакуум, обусловленной ионной компонентой металла, выражение (7) по виду не изменится.

Рассуждая аналогичным образом, мы получили выражения для температурного вклада в МЭ тонких пленок на границе с вакуумом

$$f_{\omega 12}^{(Tu)} = -\frac{1}{5} s^* k_B T c \left[ \left( 1 - \frac{\varepsilon_\Gamma}{c} \right)^{-5} - \left( 1 + \frac{\varepsilon_H}{c} \right)^{-5} \right] \left( \frac{0,9}{\Omega} + \frac{3,6\alpha_e^2 R^2 \theta^2 T D^* (2\pi)^2 k_B}{h^2} \right), \quad (18)$$

$$f_{\omega 12}^{(T\varepsilon)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2 c}{4\mu_0^*} s^* \lambda \frac{z}{\Omega} \left\{ \frac{(1-\chi(0))}{10} \left( \left( 1 + \frac{\varepsilon_H}{c} \right)^{-5} - 1 \right) - \frac{\varepsilon_\Gamma}{c} + \chi^{1/2}(0) \right\}, \quad (19)$$

и расплавом

$$f_{\omega 12}^{(T\ominus)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T^2 c}{4\mu_0^*} s^* \lambda \frac{z}{\Omega} \left\{ \frac{(1 - \chi_p(0))}{10} \left( \left( 1 + \frac{\varepsilon_H}{c} \right)^{-5} - 1 \right) + \left( \frac{1}{(1+p)^{1/3}} - 1 \right) \frac{\varepsilon_T}{c} + \frac{(\chi_p(0) - (1+p)^{-2/3})}{2(n-1)(1+p)^{-1/3}} \right\}. \quad (20)$$

Объектом исследования мы выбрали родий, так как он имеет большое практическое значение для тонкой металлургии и тонкой химической технологии [11]. При оценке температурного вклада мы использовали значения термического коэффициента линейного расширения массивного родия. Скачок плотности при плавлении рассчитывался с учетом фактора заполнения. Расчеты проводились для грани (111), так как для металлов с гранецентрированной кубической структурой эта грань является энергетически более выгодной при росте тонких пленок и малых частиц [12].

Основной вклад в величину температурного коэффициента МЭ вносит ионная компонента металла. Температурный вклад в МЭ малых частиц и тонких пленок на различных границах раздела отрицателен, что согласуется с термодинамическим анализом [13] и справочными данными по температурной зависимости поверхностного натяжения родия [14]. Качественный характер размерной зависимости температурного вклада в МЭ наночастиц (см. рис. 1) на границе с собственным расплавом аналогичен ходу МЭ на той же границе [10].

С ростом линейных размеров частицы роль температурного вклада уменьшается. Так, например, если для частицы диаметром 2 нм составляет 43% от общей величины МЭ, то при 20 нм относительная величина вклада доходит только до 18%.

В отличие от сферических частиц значения температурного вклада МЭ ограненных частиц выше и его размерная зависимость проявляется заметнее (см. рис. 1 а, 1 б). Также проведена оценка вклада в температурный коэффициент, обусловленного размытием уровня Ферми. При 300К его величина доходит до 3,5–5,0% от вклада, обусловленного ионной компонентой металла.

Для тонких пленок на границе с вакуумом качественный ход размерной зависимости температурного вклада отличается от случая малых частиц. Размерная зависимость температурного вклада в МЭ тонких пленок на границе с вакуумом незначительна по сравнению с абсолютной величиной вклада, а при не высоких температурах сглаживается и становится линейной. При температуре 300К температурный вклад составляет порядка 1% от величины МЭ пленки на границе с вакуумом.

По аналогии со случаем межфазной границы малая частица - собственный расплав в случае контакта пленки с собственным и

несобственным расплавом следует ожидать повышения роли температурного вклада и его размерной зависимости.

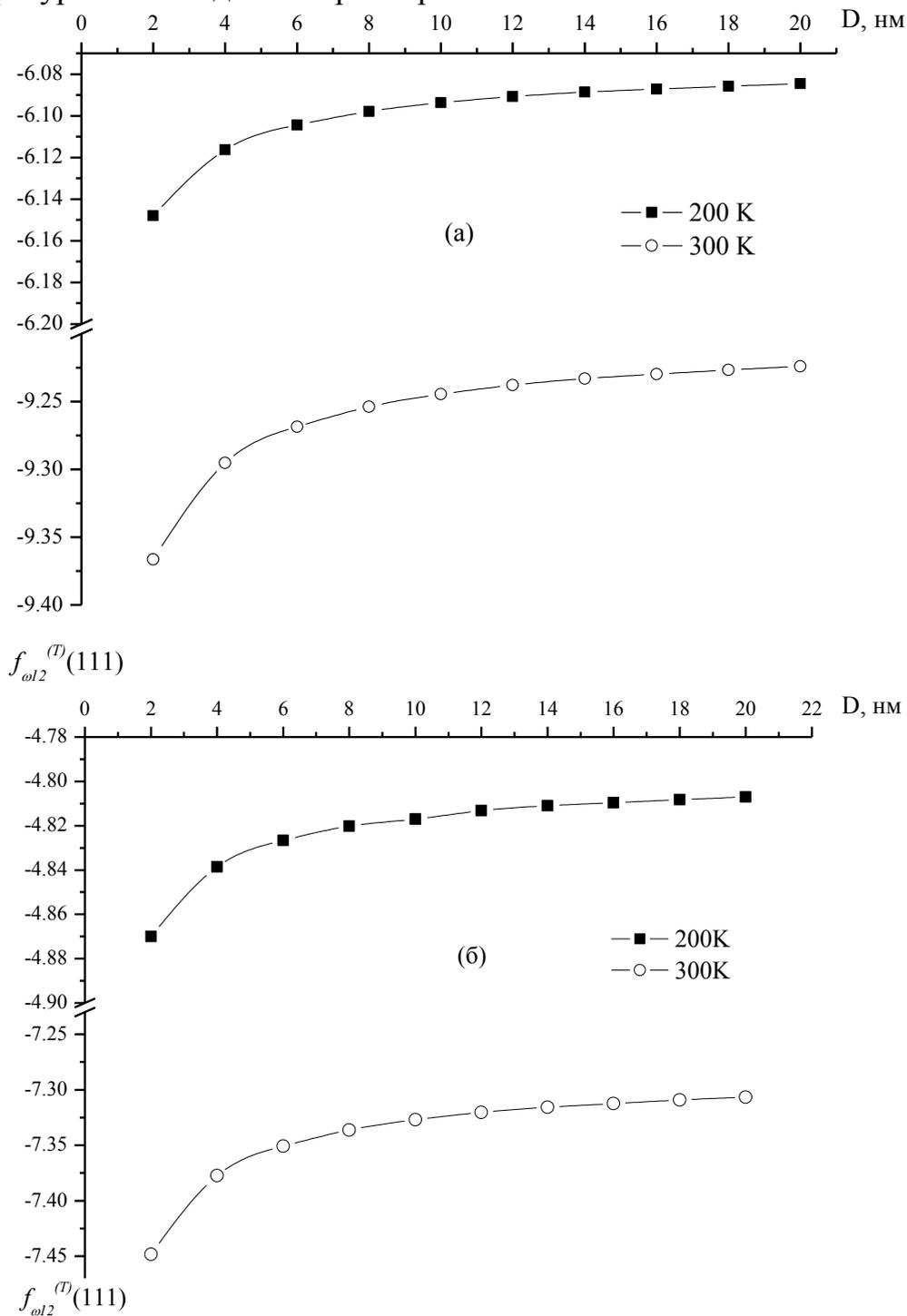


Рис. 1. Изотермы температурного вклада в межфазную энергию ( $\text{мДж/м}^2$ ) на границе с собственным расплавом (а) кубических частиц для грани (111), (б) сферических частиц родия.

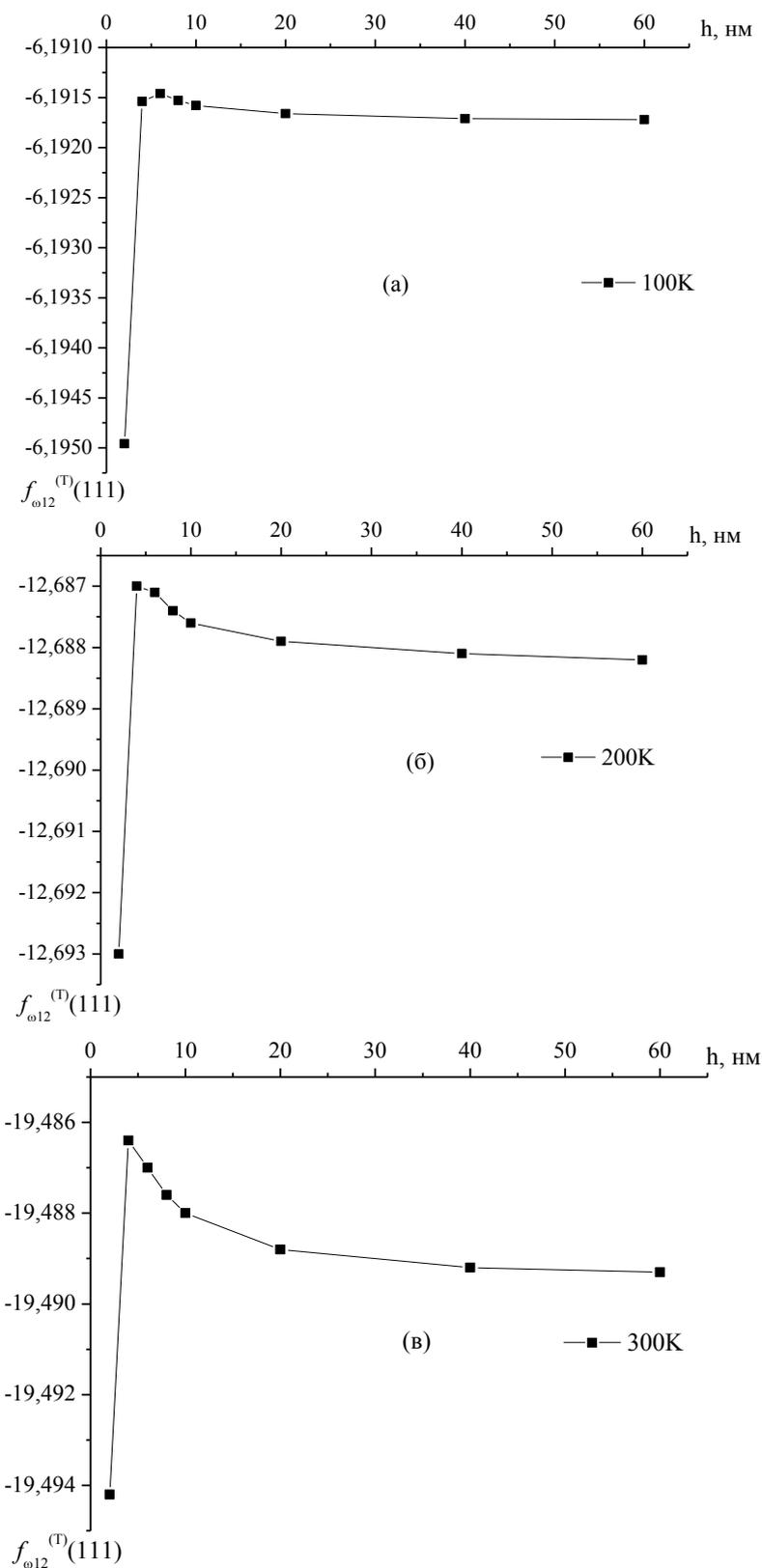


Рис. 2. Изотермы температурного вклада в межфазную энергию (мДж/м<sup>2</sup>) тонких пленок родия на границе с вакуумом для грани (111) для 100К (а), 200К (б) и 300К (в).

### **Выводы:**

1. Полученные нами выражения (14), (17), (19), (20) для температурного вклада в МЭ, обусловленного температурным размытием уровня Ферми, совместно с выражением для вклада, обусловленного ионной компонентой металла, дают корректную оценку размерной зависимости температурного вклада в МЭ тонких пленок и наночастиц на различных границах раздела.
2. По сравнению с величиной температурного вклада в МЭ полубесконечных кристаллов на границе с собственным расплавом ( $f_{\omega 12}^{(T)}(111) = -40,3 \text{ мДж/м}^2$ ) при уменьшении линейных размеров твердой фазы происходит заметное уменьшение величины температурного вклада. На границе раздела тонкая пленка – вакуум ( $f_{\omega 12}^{(T)}(111) = -19,4 \text{ мДж/м}^2$ ) величина изменяется незначительно.
3. Полученные формулы могут применяться для оценки температурного вклада в МЭ на границе раздела с несобственным расплавом в случае незначительной взаимной растворимости компонентов.

### **Библиографический список:**

1. **Frolov, T.** Temperature dependence of the surface free energy and surface stress: an atomistic calculation for *Cu(110)* / T. Frolov, Y. Mishin // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – I. 4. – P. 045430-045439.
2. **Коротков, П.К.** Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок / П.К. Коротков, Р.А. Мусуков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // *Журнал технической физики*. – 2008. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 99-100.
3. **Соколов, Д.Н.** О размерной зависимости удельной полной поверхностной энергии наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // *Мониторинг. Наука и технологии*. – 2011. – № 3. – С. 92-96.
4. **Задумкин, С.Н.** Современные теории поверхностной энергии чистых металлов / С.Н. Задумкин // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах: сб. науч. ст. / под общей ред. С.Н. Задумкина*. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 12-27.
5. **Задумкин С.Н.** К статистической электронной теории межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл-расплав / С.Н. Задумкин // *Физика металлов и металловедение*. – 1962. – Т. 13. – № 1. – С. 24-32.
6. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия на границе контакта полиморфных фаз щелочноземельных металлов с собственным расплавом и с органическими жидкостями. / И.Г. Шебзухова, А.М. Апеков, Л.П. Арефьева // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2009. – Вып. 1. – С. 129-131.
7. **Хоконов, Х.Б.** Зависимость межфазной энергии металлов на границе кристалл – расплав от размера частиц. /Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах: сб. науч. ст. под общей ред. С.Н. Задумкина*. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 75-78.

8. **Шебзухова, И.Г.** Размерная зависимость тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Известия РАН. Серия Физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1262-1264.
9. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия плутония на границе с расплавами щелочных металлов. / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Труды третьего международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Нальчик – Ростов-на-Дону – Туапсе (17-23 сентября 2013). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, – 2013. – Вып. 3. – С. 19-22.
10. **Шебзухова, И.Г.** Межфазная энергия металлических частиц малых размеров на границе с собственным расплавом./ И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 319-325.
11. **Дробот, Д.В.** Редкие и платиновые металлы в XX - XXI вв. / Д.В. Дробот, Т.М. Буслаева // Российский химический журнал. – 2001. – Т. XLV. – № 2. – С. 46-55.
12. Технология тонких пленок. Справочник / пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – Т. 2. – М.: Советское радио, 1977. – 768 с.
13. **Русанов, А.И.** Термодинамика поверхностных явлений. – Л.: ЛГУ, 1960. – 370 с.
14. Свойства элементов. Справочное издание / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.

УДК 669.715 : 539.374.2

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Al-14\%Cu-7\%Ce$

Е.А. Бабич, М.А. Журавлева, А.А. Могучева

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет*

*308015, Белгород, ул. Победы, 85*

*mariaciti@yandex.ru*

**Аннотация:** Изучено влияние равноканального углового прессования на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$ , влияние волочения на микроструктуру, а также исследована поверхность разрушения образцов проволоки алюминиевого сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$ .

**Ключевые слова:** *алюминиевые сплавы, микроструктура, равноканальное угловое прессование, механические свойства, волочение, деформация.*

В последние годы алюминиевые сплавы получили широкое применение в качестве электропроводящих материалов благодаря малому удельному весу, низкой стоимости, а так же хорошим технологическим характеристикам. Одним из перспективных материалов, который возможно использовать в авиа- и космической технике, является эвтектический сплав  $Al-14\%Cu-7\%Ce$ . Добавки церия к алюминиевым сплавам приводят повышению прочности без потери проводимости, измельчению зерна и улучшению обрабатываемости резанием [1].

К сожалению, данный сплав не обладает достаточной пластичностью, чтобы была возможность получать из него проволоку в литом состоянии. Преждевременное разрушение в сплаве  $Al-14\%Cu-7\%Ce$  обусловлено неоднородностью деформации в дендритной структуре. В литом состоянии микроструктура неоднородна, присутствуют крупные безэвтектические области. Расстояние между частицами  $Al_8CeCu_4$  по границам дендритных ячеек менее 0,5 мкм, а размер областей внутри дендрита, свободных от этих частиц, составляет десятки микрометров. В процессе деформации в безэвтектических областях происходит сильная локализация деформации, что и приводит к преждевременному разрушению. Таким образом, если 1) повысить однородность распределения недеформируемых частиц по алюминиевой матрице; 2) уменьшить размер недеформируемых частиц; 3) добиться круглой формы этих частиц, то возможно существенное повышение как пластичности, что позволит изготавливать тонкую проволоку, так и прочности, что позволит уменьшить минимальную толщину проволоки, которая определяется эксплуатационными характеристиками.

В данной работе использовалось равноканальное угловое прессование (далее – РКУП) после отжига при 540°C в течение 3 часов, в процессе которого произошла фрагментация и сферодизация тройного

соединения  $Al_8CeCu_4$ . Отжиг значительно повлиял на механические характеристики сплава. В литом состоянии образец испытал хрупкое разрушение, однородно деформировался без образования шейки вплоть до момента разрыва. После проведения отжигов при различных температурах механические свойства образцов изменились, деформация образцов после отжига сопровождается прерывистым течением, проявляющемся в виде зубцов на кривых напряжение-деформация.

Известно, что РКУП обеспечивает сверхбольшие пластические деформации заготовки без изменения ее формы. Важно отметить, что обработка РКУП не ухудшает микроструктуру материала, не было образовано никаких пустот. За счет подбора температуры деформации была получена мелкозернистая структура в сплаве  $Al-14\%Cu-7\%Ce$ , а так же РКУП обеспечивает более однородное распределение таких недеформируемых частиц как  $Al_8CeCu_4$ , а так же их интенсивное дробление, что привело к росту относительного удлинения и позволило увеличить прочность  $Al-14\%Cu-7\%Ce$  [2]. Далее была подобрана термическая обработка, которая позволила снять накопленные напряжения без критического падения прочности.

Далее из полученных образцов волочили проволоку. Исходной заготовкой для получения алюминиевой проволоки являлась катанка диаметром 8,0 мм, полученная прокаткой слитков на проволочно-прокатном стане. Радиально сдвиговую прокатку заготовок из сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$  проводили на стане РСП-14-40 при комнатной температуре с  $\varnothing$  20 мм до  $\varnothing$  8 мм за 12 проходов. Изготовление алюминиевой проволоки из катанки осуществляется методом волочения, при котором катанка протягивается через ряд отверстий (волоку), размеры которых меньше, чем размеры поперечного сечения протягиваемого металла перед проволокой. Поэтому катанка, проходя через волоку, деформируется и изменяет свое поперечное сечение, принимая после выхода из волоки форму и размеры наименьшего сечения канала. Длина полосы при этом увеличивается прямо пропорционально уменьшению поперечного сечения. Перед волочением на специальном станке заостряют передний конец полосы, предназначенной для обработки, с таким расчетом, чтобы конец легко входил в волоку и частично выходил с ее противоположной стороны. Этот конец захватывают специальным механизмом и протягивают. Чтобы уменьшить внешнее трение, между поверхностями протягиваемого металла и волочильного канала вводят смазку. Это уменьшает расход энергии на волочение, способствует получению гладкой поверхности у протягиваемого металла, сильно уменьшает износ самого канала и позволяет осуществлять процесс с повышенными степенями деформации. Получение проволоки проводили на

волоочильной машине однократного волочения с вертикальным расположением тягового барабана  $\varnothing$  450 мм со скоростью волочения 12 м/мин. В качестве смазки применялась смазочно-охлаждающая жидкость для труднообрабатываемых металлов. При волочении были использованы технологические маршруты волочения, разработанные для производства кабелей в металлических оболочках, с применением волок из твердосплавного материала ВК8.

Исследования микроструктуры холоднотянутой проволоки из сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$  показали, что в процессе деформации происходит дополнительное дробление эвтектических выделений: микроструктура проволоки представляет собой практически чистую алюминиевую матрицу с равномерно распределенными по всему сечению мелкими включениями фазы  $Al_8CeCu_4$ . Отжиг холоднотянутой проволоки во всех состояниях приводит к укрупнению частиц эвтектической фазы и соответственно несколько огрубляет структуру.

При исследовании поверхности разрушения образцов проволоки из сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$  обнаружено, что разрушение материала происходит преимущественно по транскристаллитному механизму, на это указывает присутствие в изломах крупных областей, содержащих бороздки. Такие области доминируют на поверхности разрушения образцов, располагаясь по кругу по краю образца. В то же время в изломе в центре образца наблюдается ямочная структура.

По результатам механических испытаний установлено, что волочение при комнатной температуре способствует интенсивной нагартовке сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$ , в результате чего прочностные свойства возрастают в 1,5–2 раза по сравнению с исходным до волочения состоянием, тогда как удлинение значительно падает и составляет около 2%.

Для изучения влияния термической обработки на механические свойства проволоки ее отжигали при температурах от 300°C до 450°C в течение 1 часа. Испытания сплава  $Al-14\%Cu-7\%Ce$ , проведенные при комнатной температуре и скорости деформации  $1,3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , показали, что отжиг в интервале температур 300–450°C сопровождается увеличением удлинения до разрушения с незначительным уменьшением предела прочности и значительным понижением предела текучести. С увеличением температуры отжига скорость деформационного упрочнения на ранней стадии деформации постепенно уменьшается.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП НИУ «БелГУ» при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации, договор № 16.120.11.3258-МК.*

**Библиографический список:**

1. **Воронцова, Л.А.** Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях / Л.А. Воронцова, В.В. Маслов, И.Б. Пешков. – М.: Энергия, 1971. – 224 с.
2. **Могучева, А.А.** Влияние интенсивной пластической деформации на свойства алюминиевого сплава  $Al-Cu-Ce$  / А.А. Могучева, М.А. Журавлева. Научное обозрение. – 2013. – № 2. – С. 121-123.

УДК 539.25

## СООТНОШЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ И РАЗЛИЧНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ДЛЯ ОБРАЗЦОВ МЕДИ

Ю.В. Брылкин<sup>1</sup>, А.Л. Кусов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет Леса  
141005, Московская область, Мытищи-5, ул. 1-я Институтская, 1  
maderator@yandex.ru

<sup>2</sup>Центральный Научно-Исследовательский Институт Машиностроения  
141070, Московская область, Королёв, ул. Пионерская, 4  
alkus@list.ru

**Аннотация:** Методом фрактального анализа на сканирующем туннельном микроскопе, получены микроструктурные характеристики поверхностей меди с различной шероховатостью.

**Ключевые слова:** *фрактал, сканирующая туннельная микроскопия, топология поверхности.*

Точная характеристика рельефа и шероховатости поверхности имеет первостепенное значение для многих отраслей машиностроения, так как некоторые функциональные свойства материала определяются структурой и характеристиками поверхности. Это особенно важно для поверхностей характеризующихся нерегулярностью микроструктуры. Среди методов диагностики топологии таких поверхностей видное место занимает сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [1].

Преимуществом метода СТМ является то, что игла сканирующего туннельного микроскопа не контактирует с поверхностью во время измерения. В противном случае возможна деформация поверхности из-за высокого местного давления. Однако, в некоторых случаях, игла не может добраться до всех неровностей поверхности профиля, особенно если поверхность имеет острый профиль хребта с глубокими впадинами. Это приводит к сглаживанию рельефа поверхности и как следствие увеличивает погрешность расчёта фрактальной размерности.

Согласно ГОСТ 2789-73 шероховатость поверхности характеризуется величинами  $R_a$  и  $R_z$ . Высотный параметр  $R_z$  определяется как сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины является определением шероховатости:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}, \quad (1)$$

где  $y_{pmi}$  – высота  $i$ -го наибольшего выступа профиля;  $y_{vmi}$  – глубина  $i$ -й наибольшей впадины профиля.

Параметр  $R_a$  определяется как среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx, \quad R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (2)$$

где  $l$  – базовая длина,  $n$  – число выбранных точек профиля на базовой длине,  $y_i$  – высота  $i$ -го наибольшего отклонения профиля от среднего значения.

ГОСТ 2789-73 учитывает свойства шероховатости поверхности независимо от способа её получения (литьё, прессование, прокатывание, обрубка, обработка резанием и т.п.) и распространяется на все виды материалов, кроме тех, при обработке которых получают ворсистые поверхности (древесина, войлок, фетр и т.п.) [2]. Очевидно, что величин  $R_a$  или  $R_z$  недостаточно для полного описания топологии поверхности. Профили поверхностей материалов могут быть совершенно различными, но иметь сходные значения  $R_a$  или  $R_z$ . При обработке данных о поверхности учитываются лишь параметры шероховатости необходимые для количественной оценки неровностей поверхности, при этом оставляются без внимания её нерегулярность и сложность. Поэтому для описания геометрии поверхности была введена концепция фракталов. Эта концепция основана на самоподобии поверхности в разных масштабах. Её преимущество состоит в том, что структура поверхности характеризуется одним показателем - фрактальной размерностью  $D$ , которая находится в диапазоне  $2 < D < 3$ . Гладкая поверхность имеет значение  $D=2$ , а большее значение  $D$  характеризует увеличение шероховатости поверхности [3]. Фрактальная размерность предоставляет информацию о степени сложности топологии поверхностей и может быть связана с различными параметрами шероховатости поверхности.

Таким образом, фрактальная размерность является полезной характеристикой материалов. Кроме того, фрактальная размерность не зависит от разрешения прибора, с помощью которого получена топология поверхности.

Измерения и фрактальный анализ были выполнены на образцах медного сплава М1 ГОСТ 495-77. Каждый образец был подвергнут различной механической обработке. Фотографии поверхностей образца А, образца Б, и образца В, при десятикратном увеличении, сделанные с использованием микроскопа Levenhuk 3L представлены на рис. 1 соответственно.

Микрофотографии, использованные в этом исследовании, были сделаны на нанотехнологическом комплексе УМКА-02-Е, на базе сканирующего туннельного микроскопа.

Чтобы обеспечить эквивалентность площадей исследуемых образцов и снизить погрешность расчётов, были сняты фрагменты поверхностей, размером  $4 \times 4$  мкм (см. рис. 2).

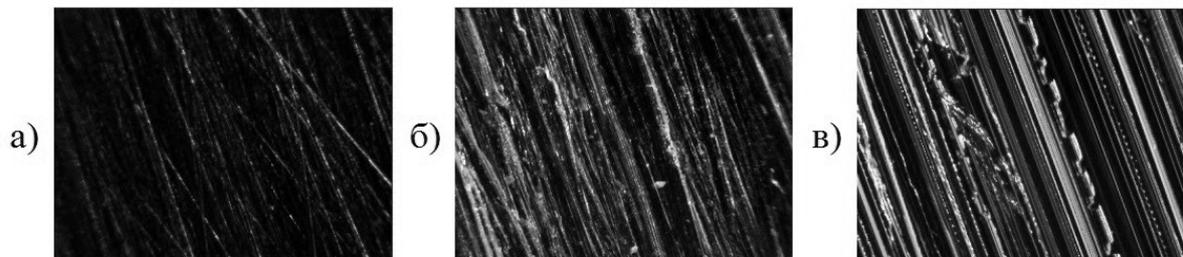


Рис. 1. Образцы меди, снятые с помощью оптического микроскопа.

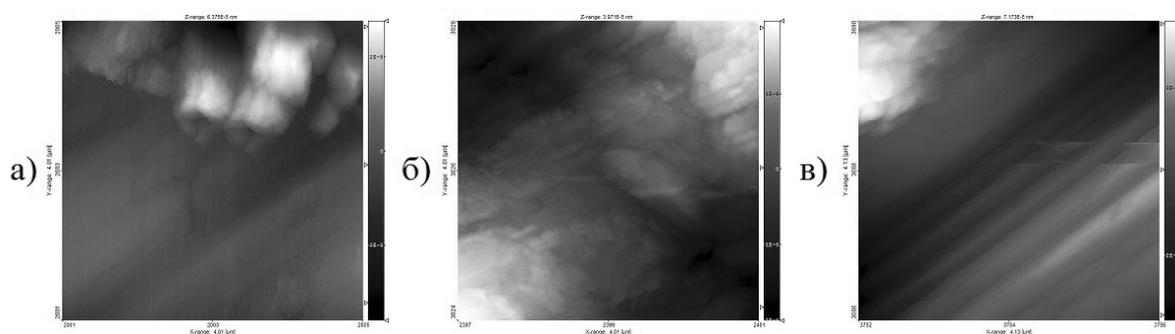


Рис. 2. Снимки, сделанные сканирующим туннельным микроскопом.

Отметим, что исследуемая поверхность меди в общем случае нерегулярна по форме и размерам. На самой поверхности находятся пики и впадины разных размеров. Впадины имеют относительно большую протяжённость, что является следствием механической обработки. Размер выступов и впадин колеблется в зависимости от чистоты обработки.

На рис. 3 представлен профиль шероховатости второго образца. С помощью формулы (1), согласно правилам определения высотного параметра  $R_z$  [4], было определено, что шероховатость второго образца  $R_{zB} = 4,6$  мкм, что соответствует классу шероховатости  $R_z = 5$ .

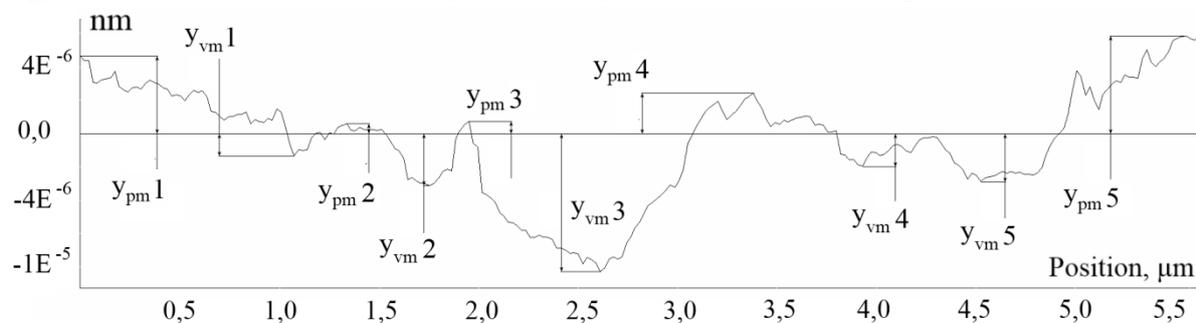


Рис. 3. Профиль шероховатости, соответствующий второму образцу меди.

Аналогичным образом по соответствующим профилям шероховатости, вычислены  $R_{zA} = 1,6$  мкм, и  $R_{zC} = 8,0$  мкм, что соотносится с классами точности  $R_z = 1,6$  и  $R_z = 8$ .

Топография поверхностей каждого из образцов наглядно проиллюстрирована на рис. 4. Можно видеть, что микроструктура образца В характеризуется многочисленными, сравнительно острыми формами хребтов, в то время как поверхность образца Б покрыта многочисленными выступами с меньшим перепадом высот, а структура поверхности образца А наиболее гладкая.

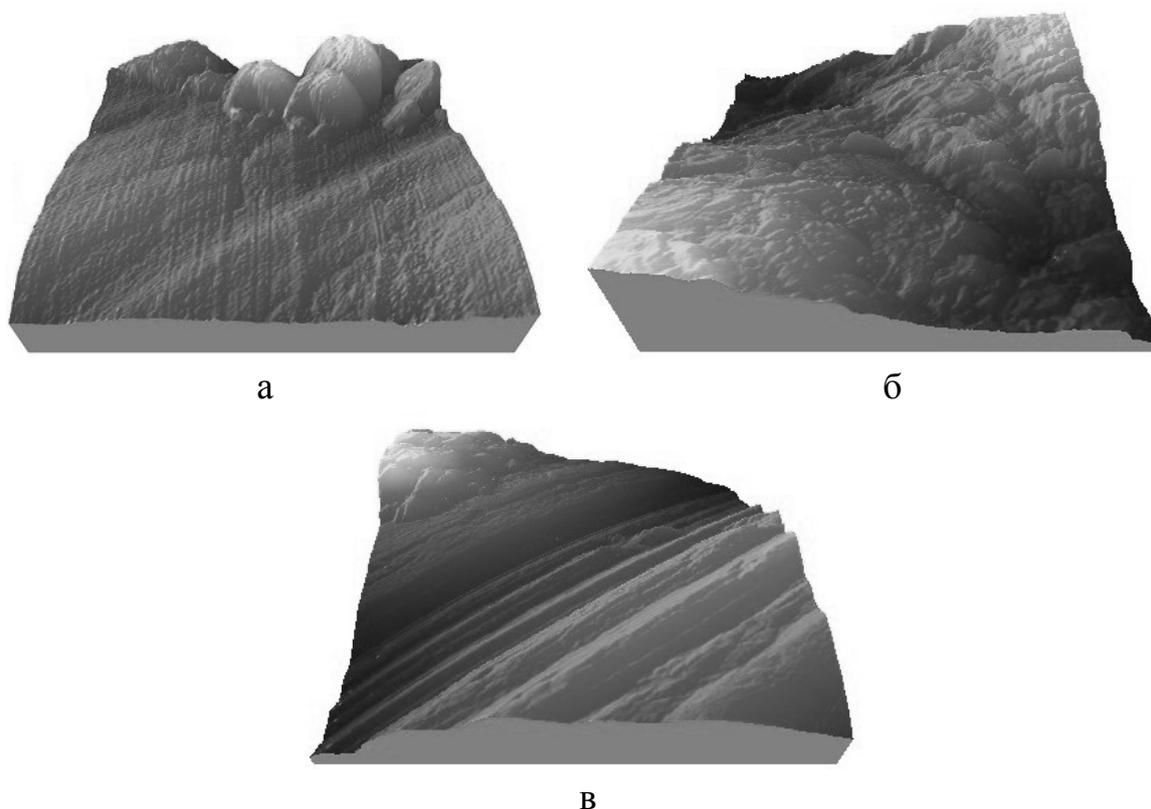


Рис.4. Объёмная визуализация снимков.

Полезность фрактального анализа в исследовании свойств поверхностей установлена, и используется в течение длительного времени. Более того, последние статистические сравнения соответствующих параметров шероховатости выявляют, что фрактальная размерность является наиболее адекватным параметром шероховатости для описания рельефа поверхности [5].

Эта величина может быть оценена с помощью различных методов: метод наименьших квадратов, метод область-периметр, метод вариации, дисперсно-корреляционный метод. Эти методы обеспечивают эффективное средство для оценки фрактальной размерности общих двумерных объектов и, как таковые, давно известные и распространены.

Оценка фрактальной размерности изображения, полученного при помощи СТМ выполнена с применением оригинальных серых изображений, При этом полутоновые изображения переводились в двоичные черно-белые изображения и получали значение на каждый пиксель либо 1 («белый») либо 0 («черный»), в зависимости от своей первоначальной яркости. Это даёт более высокий или низкий уровень среднего значения по распределению яркости изображения. Таким образом, фрактальные размерности образцов были получены связью с фрактальной размерностью полутоновых изображений, черных и белых областей изображения, соответственно.

В Таблице 1 приведены соотношения между фрактальными размерностями образцов, выведенные из приведенных фотографий СТМ, и соответствующими им параметрами шероховатости.

Таблица 1. Соотношение фрактальной размерности и шероховатости.

	Образец А	Образец Б	Образец В
Шероховатость	$R_z = 1,6$	$R_z = 5$	$R_z = 8$
Фрактальная размерность	$2,16 \pm 0,04$	$2,14 \pm 0,04$	$2,15 \pm 0,04$

Постоянство (с учётом погрешности определения) фрактальной размерности указывает на то, что независимо от обработки поверхность остаётся самоподобной, меняется лишь величина неровностей  $R_z$ . Часто при решении различных физических и технологических задач возникает необходимость моделирования рельефа поверхности. Как следует из Таблицы 1 для этого достаточно задать среднюю величину перепада высот шероховатости и фрактальную размерность. Далее поверхность можно задать (построить) с использованием стандартных методик, описанных в теории фракталов.

Таким образом, фрактальная размерность  $D$  выведенная из серой шкалы микрографии поверхности с помощью СТМ является хорошим критерием, определяющим общий рельеф поверхности. Низкое значение фрактальной размерности, соответствует гладкой поверхности с закругленным профилем. Высокие значения фрактальной размерности указывают на поверхность с более сложным рельефом. Фрактальная размерность  $D$ , зависящая от участков повышения и занижения поверхности (возвышенности и провалы) оказывается мало связанной с параметрами шероховатости  $R_z$ . Фрактальный подход обеспечивает существенную информацию о рельефе поверхности и может дать понимание процессов, отвечающих за топографические изменения. Расчёты показали, что фрактальная размерность носит достаточно универсальный характер с погрешностью  $\pm 0,04$ . Модель шероховатости на

основе фракталов может быть использована при моделировании различных физических процессов, для которых шероховатость поверхности является определяющим фактором, в частности: турбулентности, трении, химической кинетики гетерогенных процессов и ряда других.

### **Библиографический список:**

1. **Бахтизин, Р.З.** Сканирующая туннельная микроскопия - новый метод изучения поверхности твердых тел / Р.З. Бахтизин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 11.
2. **Федоренко, В.А.** Справочник по машиностроительному черчению / В.А. Федоренко, А.И. Шошин. – 14-е изд., перераб. и доп.; под ред. Г.Н. Поповой. – Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1982. – 416 с.
3. **Mahovic Poljacek, S.** Comparison of fractal and profilometric methods for surface topography characterization / S. Mahovic Poljacek, D. Risovic, K. Furic, M. Gojo // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. – I. 11. – P. 3449-3458.
4. **Гжиров, Р.И.** Краткий справочник конструктора: Справочник / Р.И. Гжиров. – Л: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1984. – 464 с.
5. **Герасимова, О.Е.** Моделирование шероховатой поверхности / О.Е. Герасимова, С.Ф. Борисов, С.П. Проценко // Математическое моделирование. – 2004. – Т. 16. – № 6. – С. 40-43.

УДК 537.312.8

## ОЦЕНКА ТУННЕЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ МАНГАНИТ - ПММА

А.В. Васильев, А.А. Елисеев, Е.О. Анохин, Л.А. Трусов  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Ленинские горы, 1  
a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

**Аннотация:** Композиты манганит лантана-стронция - ПММА были получены горячим прессованием. Порошки манганитов были получены модифицированным золь-гель методом. Композиты показали два типа магнитосопротивления: туннельное, связанное со структурой композита и колоссальное, характерное для частиц манганитов. Представлена модель для оценки туннельного магнитосопротивления и рассчитаны параметры.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, магнитосопротивление, диэлектрические барьеры, туннелирование.

### 1. Введение

Магнитосопротивление (МС) туннельного типа (ТМС) было впервые описано в 1975 году [1] и сразу привлекло внимание ведущих ученых. Несколько позже, в 1993 году, было открыто колоссальное магнитосопротивление (КМС) в манганитах [2-4]. Основной характеристикой подобных материалов является величина магнитосопротивления, которую принято рассчитывать по формуле [5]

$$MR = (R_H - R_0) / R_H, \quad (1)$$

где  $R_H$  – электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле,  $R_0$  – в отсутствии магнитного поля ( $MR$  чаще всего выражается в процентах). Если между проводящими частицами манганита имеются тонкие диэлектрические прослойки размером в единицы нанометров [6], то такой материал в дополнение обладает туннельным магнетосопротивлением. Значение ТМС можно увеличить за счет утолщения диэлектрических прослоек, но до определенного значения, при превышении которого невозможно протекание перколяционных токов. Наличие в композитах обеих вышеперечисленных эффектов одновременно может увеличить общую величину МС и расширить рабочую область температур от гелиевых до температуры Кюри ( $T_c$ ) [7-8]. Чаще всего в литературе описываются керамические образцы манганитов с прослойками из различных оксидов [9-10] и стеклокерамики [11-13]. Материалы с полимерной матрицей являются редкостью [14-16]. Очевидно, что магниторезистивные свойства таких композитов будет зависеть от морфологии частиц манганита и от объемной доли полимера, от которой зависит толщина диэлектрических прослоек между проводящими частицами. В настоящей работе изучается влияние каждого фактора на

величину МС для композитов с варьируемым содержанием полиметилметакрилата (ПММА).

## 2. Обсуждение результатов

Для получения частиц манганита использовался золь-гель метод с применением этиленгликоля в качестве полимерообразующего реагента [17]. Полученный, упариванием водных растворов солей лантана, марганца, стронция и этиленгликоля, гель подвергался предварительной термообработке для разложения органических компонентов и отжигу при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. По данным рентгеновской дифракции был получен однофазный порошок LSMO с параметрами решетки  $a = 5,5021\text{\AA}$ ,  $c = 13,3532(1)\text{\AA}$ , что соответствует соотношению элементов в номинальной навеске  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (см. рис. 1).

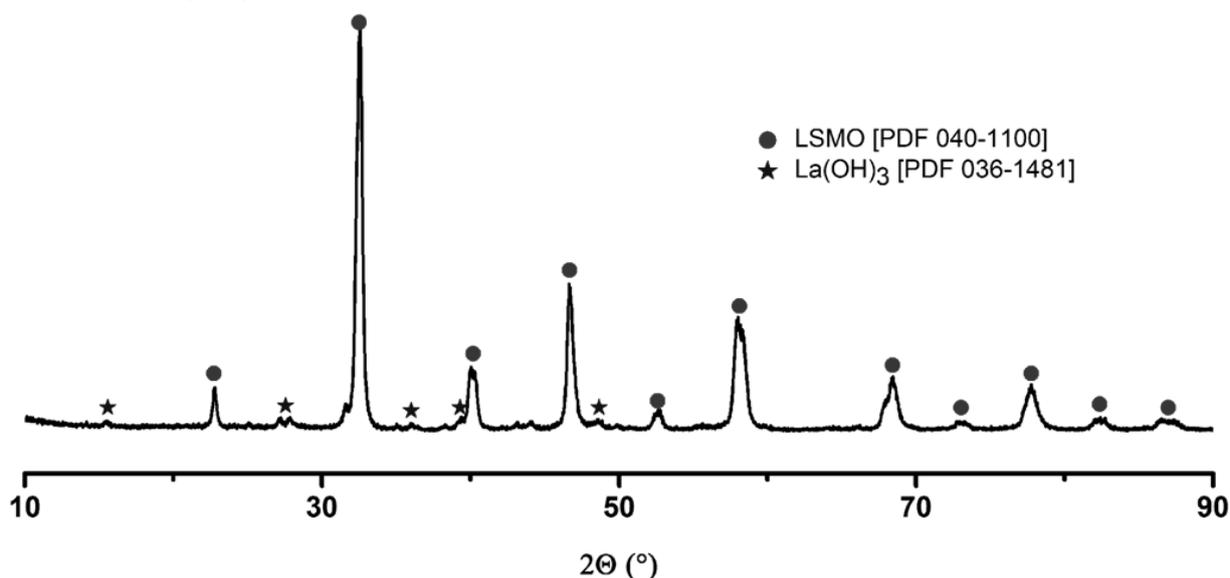


Рис. 1. Результаты РФА керамического образца манганита полученного отжигом при  $1000^\circ\text{C}$ .

Методом магнитометрии установлено, что коэрцитивная сила составляет менее  $100\text{ Э}$ , а намагниченность насыщения составляет  $33,2 \pm 0,9\text{ A}\times\text{м}^2/\text{кг}$ , низкое значение последней связано с малым размером получаемых частиц,  $210 \pm 70\text{ нм}$  по данным растровой электронной микроскопии. Температура ферромагнитного упорядочения составляет  $360 \pm 1\text{ K}$ , что соответствует двум вариантам соотношения лантана к стронцию в манганите равным  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,42}\text{MnO}_3$  [18]. Однако LSMO с соотношением  $\text{La}/\text{Sr}$   $0,58/0,42$  является диэлектриком, в то время как полученный в настоящей работе компактированный порошок манганита и композиты на его основе проводят электрический ток. Для приготовления композитов с массовой долей LSMO  $10 - 70\%$  с шагом  $10\%$ ,

образцы МР-1090 – МР-7030 соответственно, брались порошки манганита и полиметилметакрилата в необходимых соотношениях, тщательно перемешивались и прессовались при  $170^{\circ}\text{C}$  в таблетки под давлением  $300\text{ МПа}$  (см. рис. 2).

Измерения полевых зависимостей намагниченности композитов показали, что увеличение доли полимера в композите приводит к линейному уменьшению намагниченности.

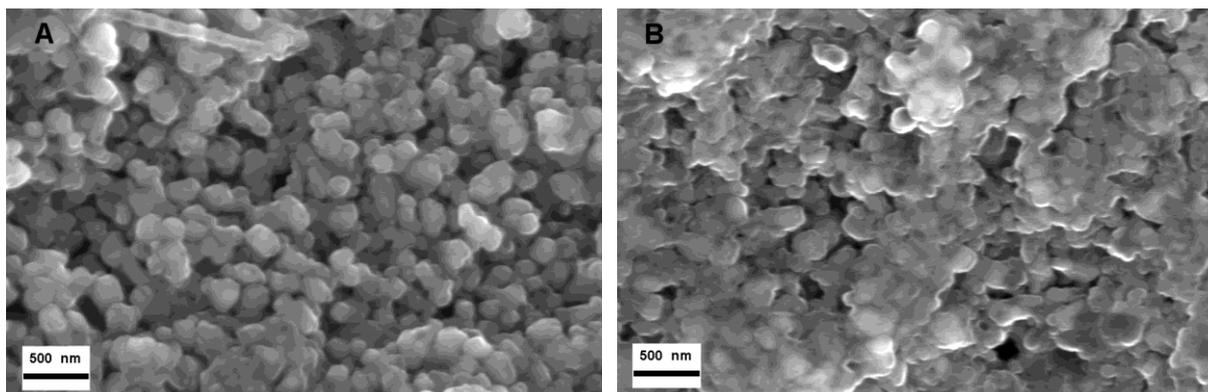


Рис. 2. Микрофотографии композитов LSMO - ПММА. А – соответствует содержанию ПММА 10 масс. %, В – 60 масс. % .

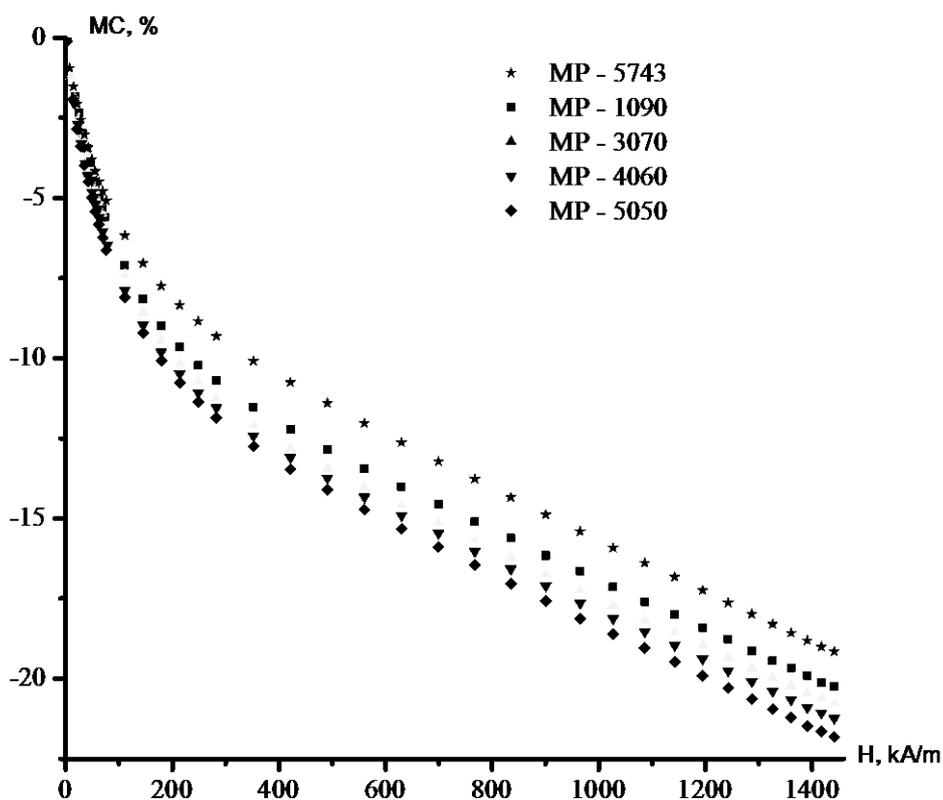


Рис. 3. Полевые зависимости магнитосопротивления.

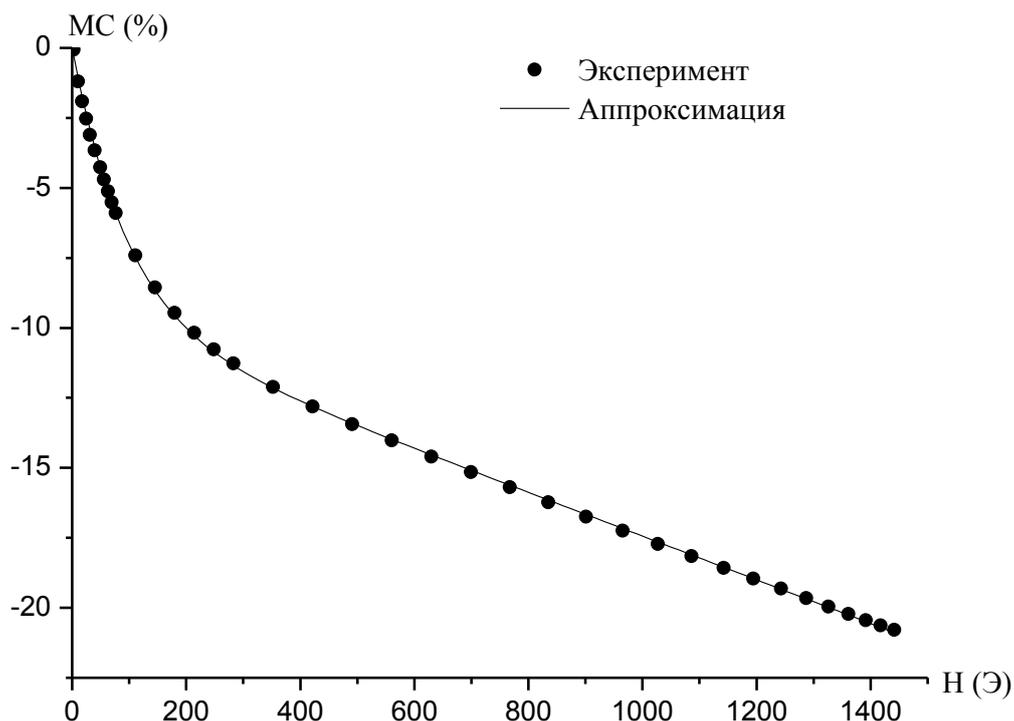


Рис 4. Полевая зависимость магнитосопротивления.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что в случае образца с наименьшим содержанием ПММА происходит сначала «склеивание» отдельных частиц манганита, а затем, по мере увеличения доли полимера, наблюдается монотонное увеличение толщины полимерных прослоек, которое приводит к значительному снижению электрической проводимости. При содержании полимера в композите 70 масс. % образец оказывался непроводящим, что связано с достижением порога перколяции. В соответствии с моделями туннельного МС, увеличение толщины прослоек должно приводить к увеличению туннельного эффекта, а значит и общего магнитосопротивления. Данный эффект, в силу своей природы, более выражен при температуре 77 К (см. рис. 3). Стоит отметить, что высокополевые части полученных зависимостей имеют линейный вид, причем увеличение содержания полимера в образцах не приводит к изменению угла наклона этих прямых, а лишь сдвигает их в сторону больших (по модулю) значений магнитосопротивления, что говорит о высокой степени гомогенности частиц манганита в композитах.

Поскольку в образцах одновременно вносят вклад ТМС и КМС, то полевая зависимость МС должна быть описана как их сумма. ТМС зависит от вероятности туннелирования электрона через диэлектрический барьер [19]

$$P = \exp\left\{-\frac{2\pi}{h}d\sqrt{2m(E_b - E)}\right\}, \quad (2)$$

где  $d$  – толщина барьера, а  $E_b$  – отражает разориентацию магнитных доменов, которая зависит от величины приложенного магнитного поля. Эффект КМС имеет линейную зависимость от поля, поэтому для аппроксимации вклада данного эффекта может быть использована простая линейная функция:

$$MR = A \cdot H. \quad (3)$$

Суммирование уравнений дает

$$MR = A + B \cdot H + D \exp\{-H/C\} \quad (4)$$

где  $A, B, C, D$  – характеристические параметры,  $H$  – напряженность приложенного магнитного поля. Последняя функция хорошо описывает экспериментальные данные. Однако, количество подгоночных параметров может быть уменьшено если учесть их физическое значение. Так как кривая должна обязательно проходить через нулевую точку параметры  $A$  и  $D$  должны быть равны. Учитывая вышесказанное, выражение приобретает вид

$$MR = -A + B \cdot H + A \exp\{-H/C\}. \quad (5)$$

На рис. 4 показано, что экспериментальные данные мало отличаются от зависимости полученной их аппроксимацией. Использование уравнения (5) позволяет с высокой точностью определить характеристические параметры  $A, B, C, D$ , в частности параметр  $A$  соответствующий максимальному значению ТМС. В Таблице 1 представлены данные полученные при аппроксимации всех композитов.

Таблица 1. Параметры, полученные при аппроксимации полевых зависимостей магнитосопротивления.

ПММА (%)	$A$	$B$	$C$	$1/C$
10	0,0899	0,01073	0,00788	126,9
30	0,0968	0,01015	0,00777	128,7
40	0,0978	0,01125	0,00803	124,5
53	0,0100	0,01133	0,00827	120,9
57	0,0735	0,01096	0,00827	120,9

Из Таблицы 1 видно, что величина ТМС увеличивается с повышением содержания ПММА до 53%. Очевидно, что этот факт соответствует микроструктурным изменениям: увеличивается толщина диэлектрических барьеров, как следствие, увеличивается ТМС. Однако при превышении некоторой критической толщины вероятность туннелирования электронов резко падает, что приводит к заметному снижению МС. Поскольку порошки манганитов в образцах с различным

содержанием ПММА были идентичны, а как известно КМС характерно для самих кристаллитов манганита, то параметр В должен быть примерно одинаков во всех случаях. Параметр  $1/C$  характеризует чувствительность ТМС к приложенному магнитному полю. Этот параметр важен с практической точки зрения, поскольку характеризует магниточувствительность сенсора. Таким образом, нами были оценены вклады КМС и ТМС для композитов манганит лантана-стронция – ПММА. Величина ТМС увеличивается с повышением содержания ПММА в композите до 10%, дальнейшее повышение массовой доли ПММА приводит к ослаблению эффекта.

*Работа поддержана РФФИ (грант 12-08-01325-а) и грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2613.2012.8).*

### **Библиографический список:**

1. **Julliere, M.** Tunneling between ferromagnetic films / M. Julliere // *Physics Letters A.* – 1975. – V. 54. – I. 3. – P. 225-226.
2. **Jin, S.** Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive *La–Ca–Mn–O* films / S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack et al. // *Science.* – 1994. – V. 264. – No. 5157. – P. 413-415.
3. **Helmolt, R.** Giant negative magnetoresistance in perovskitelike *La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>x</sub>* ferromagnetic films / R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer // *Physical Review Letters.* – 1993. – V. 71. – I. 14. – P. 2331-2333.
4. **Chahara, K.** Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure / K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono // *Applied Physics Letters.* – 1993. – V. 63. – I. 14. – P. 1990-1992.
5. **Горбенко, О.Ю.** Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение / О.Ю. Горбенко, А.А. Босак // *Сенсор.* – 2002. – № 2. – С. 28-44.
6. Sirena, M. Metal/insulator manganite multilayers / M. Sirena, M. Granada, L.B. Steren, J. Guimpel // *Physica B: Condensed Matter.* – 2002. – V. 320. – I. 1-4. – P. 172-174.
7. **Vasil'ev, A.V.** Synthesis and properties of magnetoresistive *(La, Sr)MnO<sub>3</sub>*-based glass-ceramic borate-matrix composites // A.V. Vasiliev, A.A. Eliseev, P.E. Kazin, Yu.D. Tret'yakov // *Inorganic Materials.* – 2011. – V. 47. – I. 6. – P. 670-673.
8. **Vasil'ev, A.V.** Magnetoresistive composites *La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>*– PMMA / A.V. Vasil'ev, V.A. Vizgalov, L.A. Trusov et al. // *Doklady Chemistry.* – 2012. – V. 445. – I. 1. – P. 137-139.
9. **Lu, W.J.** Low-field magnetoresistance in *La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> / ZrO<sub>2</sub>* composite system / W.J. Lu, Y.P. Sun, X.B. Zhu et al. // *Material Letters.* – 2006. – V. 60. – I. 27. – P. 3207-3211.
10. **Gil, L.K.** Electrical transport properties of sintered granular manganite/insulator systems / L.K. Gil, E. Baca, O. Moran, C. Quinayas, G. Bolanos // *Solid State Communications.* – 2008. – V. 145. – I. 1-2. – P. 66-71.

11. **Zaitsev, D.D.** Preparation of a  $(La, Sr)MnO_{3-x}$  – based magnetoresistive composite from borate glass / D.D. Zaitsev, A.V. Vasil'ev, S.E. Kushnir et al. // *Doklady Chemistry*. – 2007. – V. 412. – I. 2. – P. 33-34.
12. Müller, R. *LaSr* – manganate powders and bulk material by crystallization of a glass / R. Müller, T. Eick, H. Steinmetz, E. Steinbeiß // *Journal of European Ceramic Society*. – 2001. – V. 21. – I. 10-22. – P. 1941-1944.
13. **Müller, R.** *LaSr*-manganate powders by crystallization of a borate glass / R. Müller, W. Schüppel, T. Eick // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – V. 217. – I. 1-3. – P. 155-158.
14. **Gil, L.K.** Influence of polyparaphenylene on the magnetotransport of manganite/polymer composites / L.K. Gil, E. Baca, O. Moran et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – V. 403. – I. 10-11. – P. 1813-1818.
15. **Artale, C.** Electric and magnetic properties of PMMA/manganite composites / C. Artale, S. Fermepin, M. Forti et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – V. 404. – I. 18. – P. 2760-2762.
16. **Gaur, A.** Improved magnetotransport in LCMO-polymer (PPS) composite / A. Gaur, G.D. Varma // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 144. – I. 3-4. – P. 138-143.
17. **Dyakonov, V.** Magnetic, resonance and transport properties of nanopowder of  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  manganites / V. Dyakonov, A. Ślawska-Waniewska, N. Nedelko, E. Zubov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – V. 322. – I. 20. – P. 3072-3079.
18. **Tokura, Y.** Colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura, Y. Tomioka // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 200. – I. 1-3. – P. 1-23.
19. **Tedrow, P.M.** Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel / P.M. Tedrow, R. Meservey // *Physical Review Letters*. – 1971. – V. 26. – I. 4. – P. 192-195.

УДК 532.6:546.22

## **НАХОЖДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

С.А. Васильев, О.Д.О. Обиес, В.М. Самсонов

*Тверской государственный университет*

*170002, Тверь, Садовый переулок, 35*

*samsonoff@inbox.ru*

**Аннотация:** На основе результатов молекулярно-динамического моделирования нанокластеров переходных металлов находились энтальпии плавления и сублимации. Найденные значения энтальпии (теплоты) сублимации хорошо согласуется с табличными значениями для соответствующих объемных фаз, тогда как значения энтальпии (теплоты) плавления в 2-3 раза меньше соответствующих табличных значений.

**Ключевые слова:** *нанокластеры переходных металлов; энтальпия плавления; энтальпия сублимации; молекулярная динамика; потенциал сильной связи.*

Нанокластерам, в том числе к металлическим нанокластерам, проявляется большой интерес, прежде всего в связи с перспективами их применения в нанотехнологии. В частности нанокластеры никеля и золота перспективны в качестве магнитных элементов памяти нового поколения. Если в объемной фазе золото является диамагнетиком, то соответствующие нанокластеры характеризуются наличие ферромагнитного спина, а их ансамбли описываются моделью сверхпарамагнетика [1]. Особые магнитные, электрофизические и другие свойства наночастиц тесно связаны с их структурными и термодинамическими характеристиками. Как правило, требуемые свойства активных и пассивных элементов микро- и наноэлектроники проявляются только в кристаллическом состоянии соответствующих микро- и нанофаз. Фазовые переходы в нанокластерах характеризуются рядом специфических особенностей, что вызывало и вызывает ряд дискуссий. Тем не менее, к настоящему времени большинство авторов признает применимость к наночастицам понятий фазового перехода плавления и температуры данного перехода  $T_m$ . Более дискуссионными являются понятия кристаллизации и температура кристаллизации применительно к нанокластерам. Некоторые авторы избегают использование таких терминов, заменяя их на термины «затвердевание» («freezing») и «температура затвердевания». Вместе с тем, термин «кристаллизация» используется в экспериментальной работе [2], посвященной электронографическому исследованию плавления и кристаллизации наночастиц свинца, а также в работе [3], посвященной молекулярно-

динамическому моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров никеля.

В работах [4,5] нами моделировались плавление и кристаллизация металлических наночастиц, в том числе нанокластеров никеля и золота с использованием изотермической молекулярной динамики (МД) и потенциала сильной связи [6]. Было установлено, что для наночастиц наблюдается гистерезис плавления и кристаллизации. В качестве примера петля гистерезиса представлена на рис. 1. На этом рисунке представлены калорические зависимости, т.е. зависимости удельной (в расчете на один атом) потенциальной части внутренней энергии нанокластера  $u$  от абсолютной температуры  $T$ . Фазовым переходом плавления и кристаллизации соответствуют скачки на зависимостях  $u(T)$ , отвечающих нагреву и охлаждению наночастицы. В соответствии с рис. 1, находим, что температура плавления  $T_m \approx 900K$ , а температура кристаллизации  $T_c \approx 800K$ . Разумеется, для получения окончательных данных необходима статистическая обработка результатов достаточно большого числа компьютерных экспериментов.

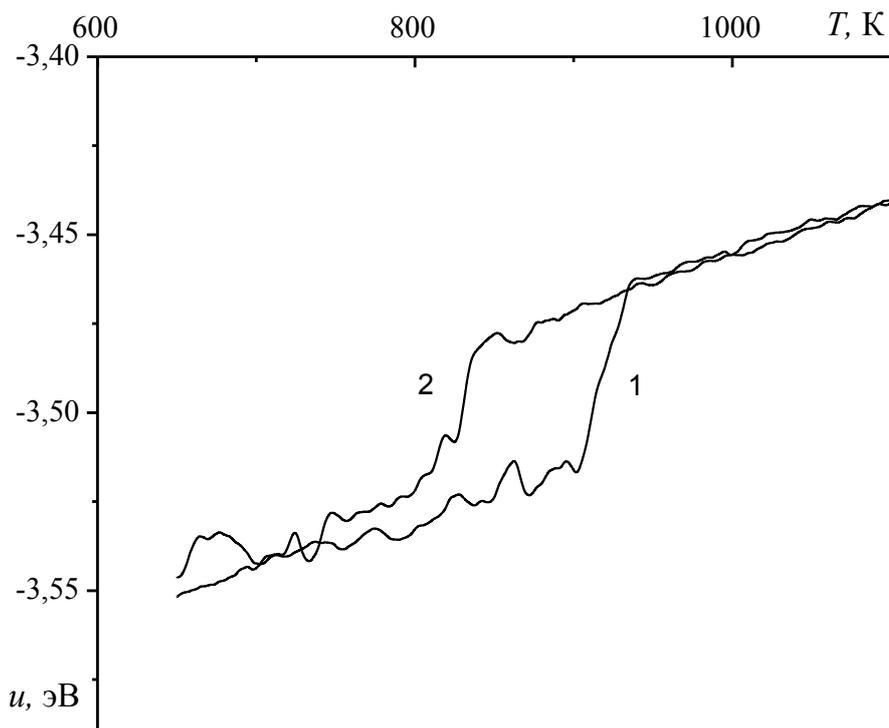


Рис. 1. Кривые плавления (1) и кристаллизации (2) кластера золота, содержащего 1000 атомов.

Однако в данной работе основное внимание уделено тому, что из кривых плавления можно извлечь важную дополнительную информацию о поведении других термодинамических характеристик наночастиц, прежде

всего энергетических характеристик процессов плавления, испарения и сублимации. Калорические кривые позволяют оценить теплоты плавления, кристаллизации и испарения по величине скачков  $u$ , наблюдающихся при температуре плавления и температуре кристаллизации. В данной работе мы рассмотрим только нахождение теплот плавления, испарения и сублимации.

Как известно из термодинамики [7], скачок  $\Delta H$  энтальпии  $H = U + PV$  при фазовом переходе будет равен изобарической теплоте соответствующего перехода. Здесь  $P$  – давление,  $V$  – объем системы. В частности, для удельной теплоты испарения  $\lambda_{ev}$  находим

$$\lambda_{ev} = (u_v - u_l) + P(v_v - v_l), \quad (1)$$

где  $u_v$  и  $u_l$  – удельные внутренние энергии пара и жидкости, соответственно,  $v_v$  и  $v_l$  – удельные объемы тех же фаз. Поскольку в соответствии с существующими представлениями [8] число степеней свободы атома  $f$  не меняется при переходе из жидкой фазы в газообразную, удельная кинетическая энергия  $fkT/2$  не будет испытывать скачка ( $k$  – постоянная Больцмана). Применительно к переходу атома из кристаллической фазы в газообразную, тот же вывод остается в силе, если под  $f$  понимать число степеней свободы, отвечающих только кинетической части внутренней энергии. Соответственно под  $u_v$  и  $u_l$  следует понимать только ее потенциальную часть. Именно она и находится из калорических кривых. При температурах близких к температуре плавления, пар хорошо описывается приближением идеального газа, т.е.  $Pv_v \approx kT$ . Учитывая также, что  $v_v \gg v_l$ , формулу (1) можно переписать в виде

$$\lambda_{ev} = -u_l + kT. \quad (2)$$

При записи формулы (2) учтено также, что  $|u_v| \ll |u_l|$ . Второе слагаемое в (2) составляет примерно 10% от первого. Удельная теплота сублимации  $\lambda_{sub}$  находится по этой же формуле, только вместо потенциальной части внутренней энергии жидкости  $u_l$  нужно взять потенциальную часть удельной внутренней энергии нанокристалла  $u_s$ .

Рассмотрим аналогично фазовый переход плавления. Энтальпия плавления  $\Delta H_m$  может быть найдена по формуле

$$\Delta H_m = (U_l - U_s) + P(V_l - V_s), \quad (3)$$

где  $U_s, U_l$  – потенциальная часть внутренней энергии твердой частицы (нанокристалла) и наноклапни,  $V_s, V_l$  – их объемы соответственно. В окрестностях температуры плавления вторым слагаемым в (3) можно пренебречь.

Соответственно, для удельной теплоты плавления находим:

$$\lambda_m = u_l - u_s. \quad (4)$$

Молярные теплоты плавления  $\Delta H_m$ , испарения  $\Delta H_{ev}$  и сублимации  $\Delta H_{sub}$  нетрудно найти умножением соответствующих удельных теплот на число Авогадро. В Таблице 1 представлены результаты оценок теплоты плавления  $\Delta H_m$  и теплоты сублимации  $\Delta H_{sub}$ , найденные для кластеров переходных металлов, состоящих из 1000 атомов. Как видно из таблицы, значение теплоты сублимации, найденные из результатов компьютерных экспериментов, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для макроскопической теплоты сублимации [9]. Согласие с экспериментальными данными [9] расчетных значений теплоты плавления является лишь удовлетворительным. Следует однако отметить, что это расхождение отражает, очевидно, размерный эффект теплоты плавления, и, по-видимому, не случайно, что нанокластеры характеризуются в 2-3 раза меньшими значениями, чем соответствующая макроскопическая фаза.

Таблица 1. Оценка теплоты плавления  $\Delta H_m$  и теплоты сублимации  $\Delta H_{sub}$  нанокластеров переходных металлов ( $N = 1000$ ) при  $T = T_m$ .

Металл	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{кДж/моль}$			$\Delta H_{sub}, \text{кДж/моль}$	
		компьютерный эксперимент		прямой эксперимент, макроскопическое значение	компьютерный эксперимент	прямой эксперимент, макроскопическое значение (температура сублимации)
		МД	МК [10]			
<i>Ni</i>	1455,0	7,2	–	17,6	348,0	370,0 (2800 °C)
<i>Au</i>	1063,4	4,8	11,3	12,6	333,6	331,0 (2877 °C)
<i>Cu</i>	1083,0	5,3	10,9	13,0	295,0	302,0 (2543 °C)

МД результаты для теплоты плавления удовлетворительно согласуются и с результатами [10], полученными на основе метода Монте-Карло (МК) с использованием многочастичного потенциала Гупта. Отметим лишь, что эти значения гораздо ближе к табличным макроскопическим значениям энтальпий плавления.

Хорошее согласие результатов расчета энтальпии сублимации с экспериментом можно рассматривать как важное подтверждение адекватности нашей компьютерной программы и многочастичного потенциала сильной связи, использованного при расчетах. Согласие с макроскопическими экспериментальными значениями  $\Delta H_{sub}$  не вызывает удивления, поскольку энтальпия сублимации определяется локальной структурой кристалла, в том числе нанокристалла. Если бы выполнялась модель парных взаимодействий, то величина  $u$  могла бы быть оценена по

формуле  $u \approx \Phi(r_1)z_1/2$ , где  $r_1$  – радиус первой координационной сферы,  $z_1$  – среднее значение первого координационного числа. Параметры  $r_1$  и  $z_1$  для нанокристалла не отличаются существенно от тех же параметров для соответствующего макроскопического монокристалла. Что же касается оценки энтальпии плавления, то она находится по разности близких по величине энергий, отвечающих жидкой и кристаллической фазам. В данном случае отличие структуры наночастиц от структуры соответствующего объемного идеального кристалла становится более существенным. Поскольку в целом структура нанокластеров в твердом состоянии менее совершенная и менее однородная, чем структура идеального кристалла, уменьшение теплоты плавления по сравнению с ее макроскопическим значением представляется вполне резонным.

Разумеется, обнаруженный эффект столь заметного уменьшения теплоты плавления с уменьшением размера кристалла следует в дальнейшем подвергнуть более тщательной проверке. Если он действительно имеет место, то его необходимо учитывать в нанотермодинамике. В частности, теплота плавления фигурирует в известной формуле Томсона

$$\lambda_\infty \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\sigma_{sl}}{R} v_s, \quad (5)$$

где  $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическая температура плавления,  $\lambda_\infty$  – макроскопическое значение теплоты плавления,  $\sigma_{sl}$  – межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом,  $v_s$  – удельный объем твердой (кристаллической) фазы. В свете полученных результатов, целесообразно разобраться, какая именно теплота плавления: макроскопическое значение или значение, отвечающее наночастице, – должно фигурировать в формуле (5). И если более корректным является последний вариант выбора, то необходимо учитывать размерную зависимость не только температуры, но и теплоты плавления [10].

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-03-00119 и № 11-02-58003 p\_сибирь\_a).*

### **Библиографический список:**

1. **Hori, H.** Magnetic properties of nano-particles of Au, Pd and Pd/Ni alloys / H. Hori, T. Teranishi, M. Taki, S. Yamada, M. Miyake, Y. Yamamoto // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V. 226-230. – P. 1910-1911.
2. **Kofman, R.** Surface melting enhanced by curvature effects / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.
3. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 114. – P.

385-394.

4. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
5. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, С.А. Васильев, О.В. Шакуло // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2013. – Т. 2. – №4. – С. 448-451.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
7. **Базаров, И.П.** Термодинамика / И.П. Базаров. – СПб., М., Краснодар: Лань, 2010. – 375 с.
8. **Румер, Ю.Б.** Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т.: Сибирское университетское изд-во, 2001. – 608 с.
9. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
10. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 376-344.

УДК 669.24:548.5:544.187.2

## **РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ ПРИ РАСЧЕТЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КЛАСТЕРОВ МЕДИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Ю.Я. Гафнер, И.В. Чепкасов

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова*

*655017, Абакан, пр. Ленина, 90*

*ygafner@khsu.ru*

**Аннотация:** Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи исследована теплоёмкость кластеров меди синтезированных из газовой фазы. Было показано, что межфазные границы в агломерированных кластерах не могут быть основной причиной значительного роста теплоёмкости компактированного наноматериала, отмеченного в ряде экспериментальных работ.

**Ключевые слова:** *конденсация, компьютерное моделирование, медь, нанокластеры.*

### **1. Введение**

Теплоёмкость относится к тем основным теплофизическим свойствам наноматериалов, которые в обязательном порядке необходимо учитывать при их применении. Вместе с тем, с поведением теплоёмкости наночастиц (нанокластеров) связана важная нерешенная проблема по оценке её абсолютной величины. Изменение основных свойств различных веществ в наносостоянии, прежде всего, связано с соизмеримостью геометрических размеров материала с длиной, характерной для одного из физических свойств, например длиной волны тепловых колебаний атомов кристаллической решетки. При этом основной вклад в энергию теплового движения вносит именно решетка кристаллического вещества, роль же электронов весьма мала [1].

Практически все полученные данные показывают превышение теплоёмкости компактированного наноматериала по отношению к объёмным образцам, но величины такого различия сильно варьируются: от 9–11% до двукратного превышения. Вопрос, на который мы хотим ответить, заключается в оценке значения теплоёмкости единичных свободных металлических нанокластеров меди, полученных нами в ходе компьютерного эксперимента по их синтезу из газовой среды, в области температур, при которых будет в действительности происходить эксплуатация наноустройств нового поколения.

Учитывая значительный разброс оценок значений теплоёмкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, в работах [2,3], посвященных данной тематике, рассматривалась теплоёмкость идеальных единичных наночастиц никеля и меди разного диаметра в температурном интервале от 200 до 800 К. Было отмечено, что в случае единичных свободных кластеров теплоёмкость может превышать теплоёмкость

объёмного материала, уменьшаясь с ростом наночастицы пропорционально сокращению доли поверхностных атомов.

В случае комнатной температуры превышение теплоёмкости нанокластера меди с  $D=6$  нм составило всего около 10%, а никеля менее 13%. Авторами [2,3] были сделаны выводы, что отмеченные в экспериментальных работах [4-6] значительно большие величины теплоёмкости наноструктур меди и никеля не могут быть связаны с характеристиками свободных кластеров, а определяются иными причинами, которые еще предстоит изучить.

На наш взгляд главной причиной наблюдаемого различия в данных компьютерного моделирования и реального эксперимента является то, что в большинстве работ по экспериментальному определению теплоёмкости в действительности определялось теплоёмкость не единичных кластеров, а наноструктурированного материала, состоящего из связанных каким либо образом между собой частиц. Большие различия в значениях теплоёмкости могут наблюдаться у образцов, получение которых связано с деформацией, что влияет на  $C_v(r)$  в связи со значительными искажениями структуры. Кроме этого, одним из основных моментов, определяющим увеличенное значение теплоёмкости для наноструктурного материала, может являться степень соединения (агломерации) наночастиц в нем.

Так в случае наноструктурного палладия [4] различие в теплоёмкости по отношению к массивному образцу оказалось существенно выше (29–53%), чем у меди (9–11%) из-за меньшего значения плотности измеряемой структуры, т.е. она была более рыхлой с меньшей степенью соединения отдельных частиц между собой. Вследствие интенсивного протекания диффузионных процессов с ростом температуры степень агломерации частиц в наноматериале значительно изменяется, приводя к изменению внутренней структуры всего материала. Именно эта структурная перестройка может являться одной из причин наблюдаемого в [4] увеличения теплоёмкости по отношению к результатам [2,3].

Кроме этого, имеются явные расхождения и в самих экспериментальных данных по исследованию наноструктурированной меди. Все приведенные выше работы показывают превышение теплоёмкости наноструктурированного материала по сравнению с объёмным телом, но оценки величины такого различия сильно варьируются. В [4] теплоёмкость наноструктур меди была на 9–11% больше теплоёмкости объёмных образцов, в то время как другие авторы получали даже двукратное превышение, не смотря на большие значения размера наночастиц.

Представляется вполне возможным, что на значение теплоёмкости компактированного материала сильное воздействие могут оказывать

межфазные границы и возрастание среднеквадратичных смещений атомов на объединенной поверхности соединенных между собой нанокластеров, что приводит к появлению низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами.

## **2. Методика моделирования**

В данной работе для анализа теплоёмкости медных кластеров в интересующем нас температурном интервале от 200 до 800 К использовался метод молекулярной динамики. При таком подходе численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого из атомов находящегося в силовом поле остальных атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо из видов. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи и теми свойствами, которые необходимо изучить. От вида потенциала зависит также временная шкала, доступная для моделирования и уровень достоверности полученных результатов.

После анализа различных видов представлений потенциальной энергии для вычисления сил, действующих между атомами, в работе был использован модифицированный потенциал сильной связи [7] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно. Потенциалы, разработанные Клери и Розато, были успешно применены в целом ряде кластерных исследований и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических кластеров.

Другим важным моментом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Для метода молекулярной динамики естественным является микроканонический ансамбль, для которого постоянной величиной является энергия. Однако в большинстве случаев термодинамические свойства, рассчитанные при условии микроканонического ансамбля, не отражают реальность. При моделировании больший интерес представляет система не с фиксированным значением полной энергии  $E$ , а с постоянным значением температуры  $T$ , то есть уже канонический ансамбль. В такой ситуации система незамкнута, и ее можно представить находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Для подобных целей было предложен и развит целый ряд специальных методик моделирования, и, в частности, термостат Нозе [8] или его модификация термостат Нозе-Гувера (Nosé-Hoover).

Для имитации процессов термического воздействия на кластеры меди была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на сервере SunFire 4150 на базе двух 4-х ядерных 64 – разрядных процессоров

Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 11.2.

### 3. Результаты и обсуждение

Для определения теплоёмкости кластеров синтезированных из газовой фазы были взяты частицы меди различного размера (4071–15149 атомов), полученные нами при моделировании процессов конденсации. Из всего ансамбля синтезированных кластеров выбирались наночастицы имеющие максимальное количество границ раздела различных структурных фаз. Таким образом, в нашем распоряжении оказался набор частиц полученных агломерированием большого числа первичных кластеров с четко выраженными границами соединения этих кластеров между собой.

В качестве примера рассмотрим кластер меди из 4071 атома. Окончательно данный кластер был сформирован, когда частица  $Cu_{1385}$  столкнулась с частицей  $Cu_{2686}$ . Последняя из этих частиц оказалась результатом агломерации двух частиц, содержащих 1856 и 830 атома соответственно. В конечном итоге кластер из 4071 атомов оказался результатом агломерации более 20 отдельных первичных частиц с типичным размером от 1,0 до 2,0 нм [9]. Однако большинство таких частиц в дальнейшем объединились между собой, так что на конечной стадии во внутреннем строении кластера  $Cu_{4071}$  различимыми остались только четыре частицы, разделенные явно выраженными межфазными границами. Один из кластеров с  $N=2686$  обладал зародышем икосаэдрической фазы. Вторая часть кластера  $Cu_{4071}$  соответствовала первичной частице  $Cu_{1385}$  обладающей достаточно правильным ГЦК построением атомов.

Для более корректной оценки данных по теплоёмкости кластера  $Cu_{4071}$  было произведено их сравнение с данными, полученными для объёмного образца меди. Из рис. 1 а видно существенное различие в результатах для объёмной меди и кластера полученного нами при моделировании. Только при низких температурах теплоёмкость кластера оказалась сопоставимой с теплоёмкостью объёмного образца. Так при  $T=150K$  она превысила оценочную теплоёмкость объёмного образца меди на 10,3%, но уже при повышении температуры до 300K теплоёмкость модельной наночастицы составила всего порядка 30% от её величины. При дальнейшем повышении температуры теплоёмкость кластера возрастает, достигая значений характерных для объёмной меди ( $T=400K$ ), но затем вновь происходит плавный, но уверенный спад температурной зависимости. Для того, что бы найти причину таких расхождений

рассмотрим рис. 2, на котором приведен внешний вид и внутреннее строение кластера  $Cu_{4071}$  при разных температурах.

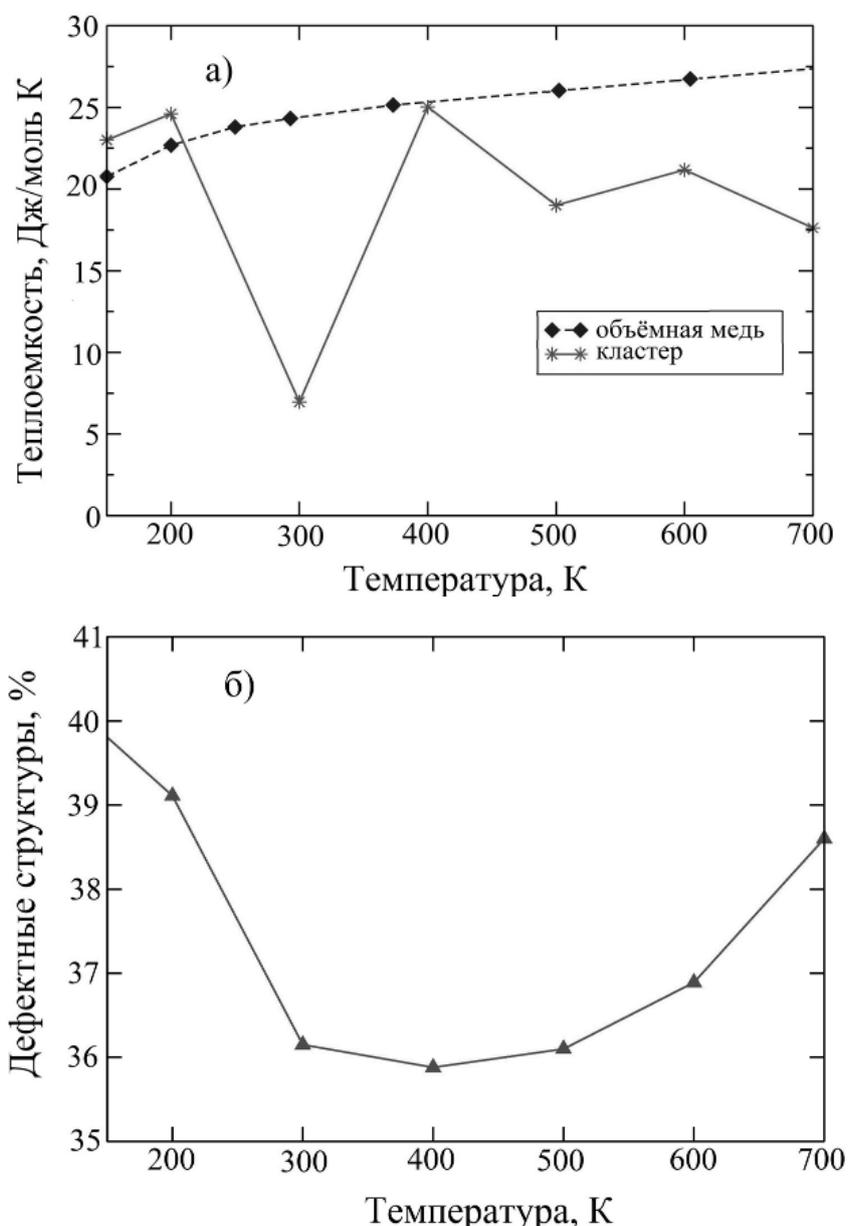


Рис. 1. а) Температурная зависимость теплоёмкости объёмного образца меди и кластера  $Cu_{4071}$  полученного при моделировании конденсации из газовой фазы. б) Температурная зависимость процента атомов с координационным числом менее 12 (дефектные структуры) для кластера  $Cu_{4071}$ .

Как известно, характерной особенностью процесса конденсации диспергируемого вещества является большой температурный градиент ( $10^5 - 10^8 K/c$ ). Из-за наличия такой высокой скорости охлаждения диффузионные процессы на конечных стадиях синтеза ( $T = 77K$ ) оказываются практически блокированными, из-за чего синтезированные

наночастицы явно не успевают оптимизировать свою внутреннюю структуру, что хорошо видно на рис. 2 а. Для того чтобы минимизировать энергетически затратные диффузионные процессы при более высоких температурах и выделить вклад в теплоёмкость только лишь межфазных границ, кластеры прогревались при выбранных температурах в течение всего 0,02 нс. Однако, как видно из рис. 2, даже этого времени оказывается вполне достаточным для частичной перестройки структуры модельного кластера.

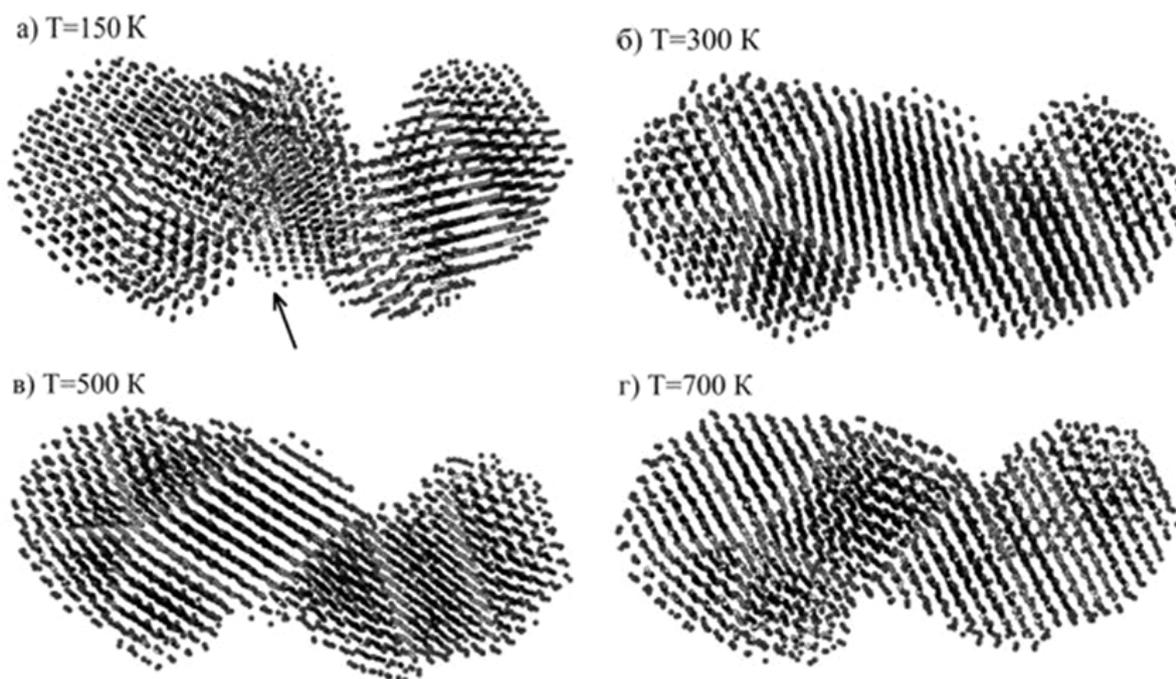


Рис. 2. Эволюция кластера  $Cu_{4071}$  в зависимости от температуры нагрева: а)  $T = 150K$  , б)  $T = 300K$  , в)  $T = 500K$  , г)  $T = 700K$  .

При нагревании кластера  $Cu_{4071}$  от 150 до 300K в кластере произошла перестройка аморфноподобной границы раздела (показа стрелкой на рис. 2) двух первичных частиц. Таким образом, подводимое к кластеру  $Cu_{4071}$  тепло было потрачено не на увеличение запаса внутренней энергии, а на массивную диффузию атомов с целью придания кластеру оптимальной формы и структуры. На масштабную перестройку структуры указывает и аналогичное падению теплоемкости, процентное снижение процента дефектных структур в кластере  $Cu_{4071}$  при повешении температуры до 300K (см. рис. 1 б).

Таким образом, при проведенных методом молекулярной динамики экспериментах с использованием потенциала сильной связи в случае высоких температур не удалось адекватно оценить роль межфазных

границ при расчете теплоёмкости наночастиц. Причиной явилась массовая диффузия атомов  $Cu$  с целью придания кластеру энергетически более выгодной формы и структуры. При низких температурах теплоёмкость модельных кластеров превышала теплоёмкость объёмного образца меди на величину от 10% до 17%. В этом случае такое различие в теплоёмкости уже нельзя связать с различием в числе поверхностных атомов и атомов принадлежащим к межфазным границам. Атомы того и другого сорта имеют координационное число менее 12 и поэтому при проводимом нами анализе с помощью СНА методики.

Следовательно, межфазные границы в агломерированных кластерах не могут быть основной причиной значительного роста теплоёмкости компактированного наноматериала отмеченные в ряде экспериментальных работ. Более правдоподобным выглядит предположение о том, что кластер, имеющий наибольшее различие в теплоёмкости по отношению к поликристаллическому образцу был одновременно и наиболее протяженным в пространстве кластером. Вероятно, большая линейная длина кластера дает возможность проявить себя низкочастотной части его фононного спектра, уменьшая среднюю частоту колебаний, что и может привести к увеличению теплоёмкости кластера.

#### **4. Заключение**

На основе полученных данных можно также сделать вывод, что производимые в реальных экспериментах кластеры  $Cu$  из-за неидеальности своей внешней формы и внутреннего строения не могут быть сразу применены в устройствах, использующих тепловую энергию таких кластеров. Прежде всего, здесь будет необходим предварительный этап оптимизации, к примеру, методом термической релаксации, который в некоторых случаях позволяет создать кластеры с достаточно идеальной сферической формой и единой внутренней структурой [10], либо необходимо вносить изменения в саму процедуру синтеза кластеров с целью производства таких идеальных кластеров [4].

Кроме этого, для того, что бы понять наблюдаемое в некоторых прямых экспериментах значительное превышение теплоёмкости наноструктурного материала по отношению к объёмным телам, необходимо детально исследовать внешний вид составляющих материал кластеров и степень их соединения между собой. Возможно, наличие такой информации явится определяющим моментом для определения причины существенного роста теплоёмкости в ряде наноматериалов и позволит целенаправленно воздействовать на её величину.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-98000-р\_сибирь\_a).*

### Библиографический список:

1. **Рыжонков, Д.И.** Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
2. **Gafner, S.L.** Peculiar features of heat capacity for *Cu* and *Ni* nanoclusters / S.L. Gafner, L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, V.M. Samsonov // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – V. 13. – I. 12. – P. 6419-6425.
3. **Гафнер, С.Л.** Моделирование методом молекулярной динамики теплоемкости кластеров *Ni* и *Cu*: влияние формы и размера / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – № 3. – С. 488-501.
4. **Rupp, J.** Enhanced specific-heat-capacity ( $c_p$ ) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials / J. Rupp, R. Birringer // Physical Review B. Condensed Matter. – 1987. – V. 36. – I. 15. – P. 7888-7890.
5. **Trampenau, J.** Vibrational behavior of nanocrystalline *Ni* / J. Trampenau, K. Bauszus, W. Petry, U. Herr // Nanostructured Matter. – 1995. – V. 6. – I. 5-8. – P. 551-554.
6. **Chen, Y.Y.** Specific heat of fine copper particles / Y.Y. Chen, Y.D. Yao, B.T. Lin et al. // Nanostructured Matter. – 1995. – V. 6. – I. 5-8. – P. 597-600.
7. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
8. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
9. **Sun, H.Q.** Geometry, electronic structure and magnetism of *Rh-n* ( $n=9,13,15,17,19$ ) clusters / H.Q. Sun, Y. Ren, Y.H. Luo, G.H. Wang // Physica B. – 2001. – V. 293. – I. 3-4. – P. 260-267.
10. **Qi, Y.** Melting and crystallization in *Ni* nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – № 1. – P. 385-394.

УДК 669.24:548.5:544.187.2

## ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ НА СТРУКТУРУ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Ю.Я. Гафнер, В.С. Байдышев

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова*

*655017, Абакан, пр. Ленина, 90*

*ygafner@khsu.ru*

**Аннотация:** Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи (TB-SMA) исследовано влияние степени разупорядоченности кластеров нанокompактированного алюминия диаметром до 3 нм на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки. Показано, что под действием температурного фактора происходит переход из начальной ГЦК фазы в иные структурные модификации, в том числе и с пентагональной симметрией.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь, нанокompактированный материал, нанокластеры, алюминий.

### 1. Введение

Базисом для получения многих конструкционных и функциональных наноматериалов являются ультрадисперсные порошки металлов [1-3], которые можно рассматривать и как основное сырье для получения компактных нанокристаллических материалов. К основным способам синтеза наночастиц, составляющих основу нанопорошка, относятся методы, использующие низкотемпературную плазму, катодное распыление, молекулярные пучки, сформированные различными источниками нагрева, электровзрыв, механическое диспергирование.

Одними из наиболее производительных и экономичных методов синтеза являются взрывные методы позволяющие создавать высокие значения термодинамических параметров (температуру, давление) за короткое время. Сущность метода заключается в том, что исходный продукт подвергают ударно-волновому сжатию и нагреву, а затем полученные в результате взрыва наночастицы разлетаются и, взаимодействуя с окружающей газовой средой, быстро охлаждаясь, образуют ультрадисперсный порошок заданного состава. Так синтезируют наночастицы  $Al, Mg, Ti, Zr, Zn$  с размером зерна от 5 до 10 нм, также с помощью этого метода можно получать ультрадисперсный порошок  $Al_2O_3$ , где будут преобладать частицы размером меньше 3 нм.

Далее для получения нанокompактированных материалов используется прессование с последующим высокотемпературным спеканием [1]. Естественно, что при таком способе создания компактированного наноматериала, частицы, составляющие его основу, содержат многочисленные дефекты упаковки, к основным из которых

относятся вакансии. Исследования плотности компактированных образцов показали, что общая степень разупорядоченности структуры такого материала в результате наличия различного рода дефектов составляет от 5 до 30%. Несомненно, что данные единичные дефекты и их комплексы могут оказать существенное влияние на формирование внутреннего строения наноматериала на атомном уровне.

Таким образом, для более точного представления картины реального строения нанокompактированного материала представляет интерес исследование динамики процесса термического воздействия на отдельные наночастицы компактированного материала. Так как проведение реальных экспериментов такого уровня представляется весьма затруднительным, то основной целью представляемой работы было изучение процесса формирования структуры в отдельных зернах нанокompактированного алюминия с использованием имитационных методик компьютерного моделирования.

## **2. Компьютерная модель**

В качестве способа моделирования был выбран метод молекулярной динамики. Данная методика является наиболее адекватной для определения стабильных в широком интервале температур структур металлических кластеров с интересующим нас диаметром. Другие имитационные методики, такие как Монте-Карло или *ab-initio*, в силу имеющихся ограничений по размеру частиц, учету температурного фактора и некоторым другим, не способны в полной мере решить поставленную задачу.

При вычислении сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (TB-SMA) [4] с фиксированным радиусом обрезания соответствующий пятой координационной сфере включительно. Именно такой метод, в котором ион - ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания, на наш взгляд, способен достаточно адекватно описать некоторые характерные особенности металлических систем.

Данные потенциалы широко используются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров, кроме того, эти потенциалы прошли подробную успешную проверку по многим термодинамическим показателям [4], и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических нанокластеров.

Нагрев кластеров проводился в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [5]. При имитировании канонического

ансамбля, для которого число частиц  $N$ , объем  $V$  и температура  $T$  остаются постоянными ( $NVT$  ансамбль), а полный импульс системы  $p$  равен нулю, систему погружают в тепловой резервуар путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени  $h = 1 \text{ фс}$ .

Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Данный подход достаточно широко используется при компьютерном моделировании процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

Для того чтобы наиболее точно исследовать влияние, какого либо из параметров на изменение структуры кластеров, необходимо, прежде всего, минимизировать взаимодействие между частицей и окружающей ее средой. Исходя из этого предположения, рассматривались так называемые «свободные» или изолированные кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами, и не взаимодействующие с подложкой. В качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК кластеры алюминия, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки.

Для проведения моделирования была применена компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universitet Duisburg Germany.

### **3. Результаты и обсуждение**

В данной работе изучалось влияние степени разупорядоченности нанокompактированного алюминия на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки. Для решения поставленной задачи был исследован нагрев составляющих наноматериал отдельных кластеров  $Al$  диаметром  $D$  до 3 нм с различным процентным содержанием единичных вакансий и их агломератов.

Для физически адекватного сравнения полученных результатов на первом этапе исследовалась группа кластеров имеющих внутреннее строение соответствующее идеальной ГЦК решётке [6]. Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль из нескольких десятков частиц одинакового размера и произведен процесс их нагрева до температуры выше температуры плавления. В ходе термического воздействия температура ступенчато изменялась с шагом

10K, а в области структурных переходов с шагом 4K и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1 нс.

Проведенное моделирование показало, что в малых кластерах алюминия возможен структурный переход ГЦК - икосаэдр. Так, для нанокластеров диаметром  $D < 2,5$  нм размер которых соответствует магическим числам икосаэдра [7] ( $N = 13, 55, 147, 309, 561 \dots$ ), процесс нагрева приводил к формированию икосаэдрической структуры, причем с увеличением размера кластера температура структурного перехода увеличивалась. Кластеры, размер которых соответствовал магическому числу ГЦК структуры (79, 135, 201, 675...), вплоть до температуры плавления сохраняли начальную ГЦК фазу. В случае кластеров алюминия с числом атомов, отличающимся от магических чисел, также наблюдался структурный переход ГЦК – икосаэдр. Однако, при увеличении размера кластера до  $D = 3$  нм, ГЦК построение оказывалось более стабильным и структурный переход ГЦК - икосаэдр не наблюдался, даже вблизи магических чисел икосаэдрической структуры.

Таким образом, при нагревании кластеров алюминия диаметром  $D < 2,5$  нм не содержащих дефектов упаковки наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией, хотя весьма существенна роль геометрических «магических» чисел.

На втором этапе изучалось влияние дефектности на формирование внутреннего строения кластеров. Для создания структуры с заданной степенью разупорядоченности из начального кластера случайным образом удалялось некоторое число атомов. Исследовались кластеры, в которых процент удаленных атомов (вакансий) составлял 5%, 10%, 20%, 30%, что соответствует реальным металлическим наноматериалам получаемым методом компактирования. Для каждого случая фиксированного значения вакансий рассматривался ансамбль кластеров.

Все кластеры релаксировались при начальной температуре  $T = 60K$  в течении 1 нс, затем осуществлялся нагрев с шагом по температуре 10K, и временем выдержки 0,5 нс.

По результатам проведенного моделирования был сделан вывод, что количество вакансий равное 5% и 10% приводило к появлению в структуре кластера небольших дефектных областей (см. рис. 1 а, 1 б) даже при  $T = 60K$ . С увеличением температуры размер этих областей увеличивался, хотя в целом кластеры сохраняли исходную ГЦК структуру (см. рис.1 в, 1 г).

При увеличении количества вакансий до 20%, на этапе релаксации примерно 30% кластеров сохраняли первоначальную ГЦК структуру (см. рис. 2 а), а 70% формировали аморфноподобную структуру (см. рис. 2 б, 2 в). Дальнейшее нагревание приводило к переходу аморфной

конфигурации к различным кристаллическим типам структур. Так, в 10% случаев при температуре  $T=100\text{K}$  формировалась декаэдрическая (Dh) структура. В 40% случаев в температурном интервале  $T=240-440\text{K}$  образовывалась икосаэдрическая модификация. В остальных 50% случаев наблюдалась ГЦК фаза.

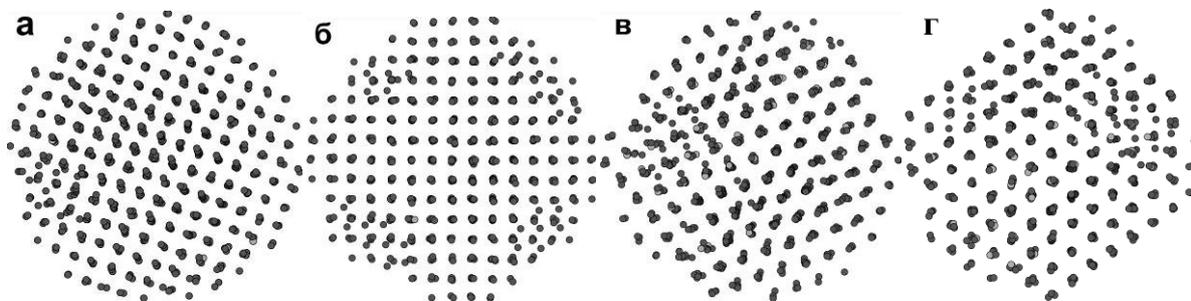


Рис.1. Структура кластеров  $Al$  диаметром  $D=3\text{ нм}$  в зависимости от температуры нагрева и количестве вакансий. а)  $T=200\text{K}$ , 5% б)  $T=200\text{K}$ , 10% в)  $T=400\text{K}$ , 5 % г)  $T=400\text{K}$ , 10 %.

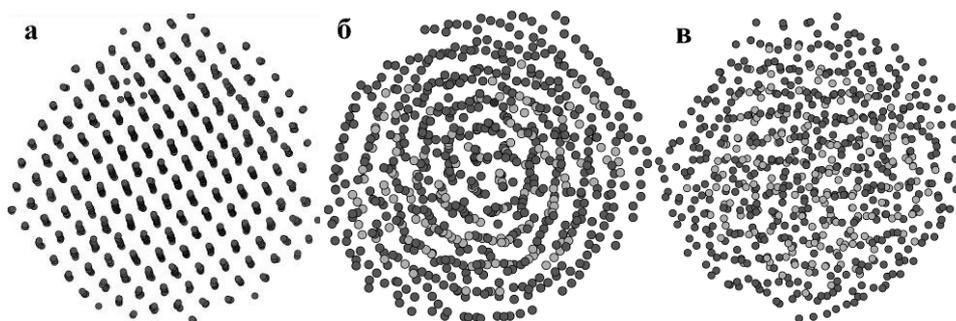


Рис. 2. Кластеры  $Al$  диаметром  $D=3\text{ нм}$  после процесса релаксации при  $T=60\text{K}$ , содержащие 20% вакансий. а) ГЦК структура, б) Ih структура, в) аморфноподобное состояние.

При числе удаленных атомов 25% и 30% на этапе релаксации все кластеры формировали аморфноподобную структуру (см. рис. 2 в). Увеличение разупорядоченности кластеров до 25%, приводило к увеличению структур с декаэдрической и пентагональной симметрией, причем в температурном интервале  $T=60-220\text{K}$  в 30% кластеров стабилизировалась Dh структура (см. рис. 3 а), а в температурном интервале  $T=220-340\text{K}$  в 50% кластеров формировалась Ih структура (см. рис. 3 б). Тем не менее, несмотря на то, что начальное состояние было аморфноподобным в 20% случаев в интервале температур  $T=160-240\text{K}$  формировалась бездефектная ГЦК структура с двойникованием (см. рис. 3 в).

В случае наибольшего числа вакансий равного 30% вероятность формирования икосаэдрической структуры увеличивалась до 60%, а вероятность образования декаэдрической модификации уменьшилась, по

сравнению с предыдущим случаем, до 10%. В 20% опытов формировалась бездефектная ГЦК структура.

Таким образом, увеличение числа вакансий приводит к увеличению кластеров с икосаэдрической симметрией. Формирующиеся кластеры с пентагональной симметрией в большинстве случаев имеют дефектные структуры. Если в процессе нагрева формируется ГЦК структура, то она не содержит дефектов упаковки.

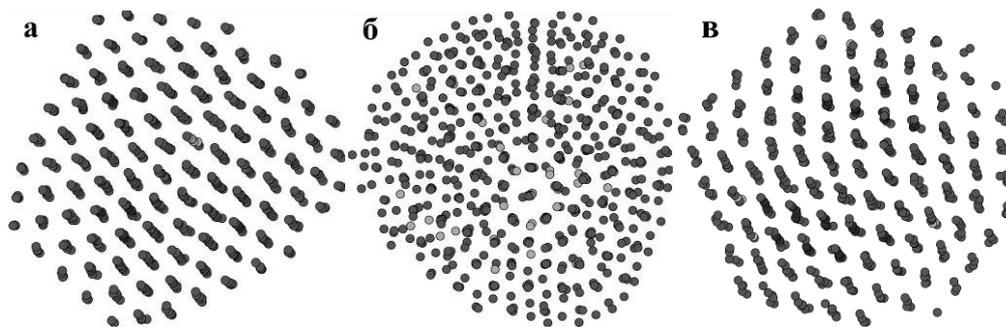


Рис. 3. Кластеры  $Al$  диаметром  $D=3$  нм. а) декаэдрическая структура, б) икосаэдрическая структура, в) двойникование в ГЦК структуре.

#### 4. Заключение

Было проведено моделирование методом молекулярной динамики процесса нагрева кластеров  $Al$  содержащих от 5 до 30% вакансий. Было выяснено, что в разупорядоченных нанокластерах диаметром  $D=3$  нм возможно формирование структур с пентагональной симметрией, в отличие от бездефектных структур, где при таком размере частицы более стабильным является ГЦК построение.

При количестве вакансий до 10% нанокластеры алюминия довольно хорошо сохраняют свою первоначальную ГЦК структуру. При нагреве этих кластеров появляются небольшие области содержащие дефекты упаковки, причем в этом случае процесс плавления начинается и с поверхности и в объеме наночастицы.

При увеличении степени разупорядоченности начальной структуры увеличивается вероятность реализации кластеров с пентагональной симметрией. Причем икосаэдрическая структура является преобладающей, начиная с числа вакансий равного 25%.

*Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-02-98006-р\_сибирь\_a.*

#### Библиографический список:

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

2. **Романовский, Б.В.** Наноккомпозиты как функциональные материалы / Б.В. Романовский, Е.В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 2. – С. 50-55.
3. **Шпак, А.П.** Введение в физику ультрадисперсных сред / А.П. Шпак, В.В. Погосов, Ю.А. Куницкий. – Киев: Академперіодика, 2006. – 420 с.
4. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
5. **Nose, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / Nose S. // Journal of Physical Chemistry. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
6. **Байдышев, В.С.** Структурные особенности малых кластеров алюминия / В.С. Байдышев, Ю.Я. Гафнер // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: сб. науч. тр. – Ульяновск: Ульяновский гос. ун-т, 2013. – С. 45-46.
7. **Смирнов, М.Б.** Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками / М.Б. Смирнов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – № 10. – С. 29-56.

УДК 541.1

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ «СТРУКТУРА АЛКИНОВ $C_2H_2 - C_9H_{16}$ – ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ»

В.В. Гребешков, В.М. Смоляков  
Тверской государственный университет  
170002, Тверь, Садовый пер., 35  
smolyakov@inbox.ru

**Аннотация:** Для ряда алкинов  $C_nH_{2n-2}$  на основе аддитивно-группового метода (с учетом первого окружения по атомам) получена 8-константная аддитивная схема расчета их физико-химических свойств. Выявлены две линейных зависимости. По полученной формуле проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ , не изученных экспериментально.

**Ключевые слова:** аддитивные схемы, алкины, теплота испарения, парные и кратные невалентные взаимодействия, аддитивно-групповой метод.

Для расчета и прогнозирования физико-химических свойств  $P$  веществ, молекулы которых содержат в цепи гетероатом, полезны аддитивные схемы [1,2].

Цель работы: 1) сформировать гомологический ряд алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ ; 2) для структурных изомеров гомологического ряда алкинов  $C_nH_{2n-2}$  построить аддитивную схему, учитывающую парные и кратные невалентные взаимодействия не далее чем через один атом; 3) провести отбор опытных данных по  $L_{nbt}$  для ряда алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ ; 4) по полученной формуле провести численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алкинов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования.

Принципы построения феноменологических (аддитивных) методов просты. Для каждой молекулы гомологического ряда определяется число внутримолекулярных атом-атомные взаимодействия: одноцентровых ( $P_\alpha$ ), двухцентровых ( $P_{\alpha\beta}$ ), трёхцентровых ( $P_{\alpha\beta\gamma}$ ) и т. д. Постулируется, что некоторое (экстенсивное) свойство вещества ( $P$ ) может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые, двухцентровые, тройные и т.д. [1,2].

$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} P_{\alpha\beta\gamma} + \dots \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем атомам ( $P_\alpha$ ), парам атомов ( $P_{\alpha\beta}$ ), тройкам атомов ( $P_{\alpha\beta\gamma}$ ), тройкам несвязных атомов около связи ( $P_{\alpha\dots\beta\gamma}$ ) и т. д. Уравнение (1) распространяется на скалярные (энтальпия образования, энтропия, молярный объём и т. п.), векторные (электрический дипольный момент) и тензорные (поляризуемость) свойства веществ в разных

агрегатных состояниях [1,2]. При использовании уравнения (1) для молекул исследуемого ряда вводится определённая классификация их структурных элементов. Атомы, связи, пары несвязанных атомов, тройки несвязанных атомов через один, два и т.п. в молекулах ряда считаются приближенно одинаковыми (трансферабельность) [1,2].

По методике работы [3] для гомологического ряда алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  установлено следующее количество структурных изомеров:

$C_n$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	Всего
$N$ изомеров	–	1	1	2	3	7	14	32	72	132

Для  $C_{10}H_{18}$  – 405 структурных изомеров алкинов.

Для расчета физико-химического свойства алкинов в зависимости от полноты учета взаимного влияния атомов, связей, парных и (или) кратных взаимодействий несвязанных атомов через один атом можно построить аддитивные схемы с разным набором параметров (в разных приближениях) [2]. В качестве рабочей схемы для молекул алкинов выбрана систематика с классификацией молекулярных фрагментов с учетом полного первого окружения по атомам (аддитивно-групповой метод):

$$\begin{aligned}
 P(C_n H_{2n-2}) = & n_{H...=C}^{-C\equiv} P_{H...=C}^{-C\equiv} + n_{C^*...=C}^{-C\equiv} P_{C^*...=C}^{-C\equiv} + n_{=C-...HHH}^{-C^*-} P_{=C-...HHH}^{-C^*-} + \\
 & + n_{=C-...CHH}^{-C^*-} P_{=C-...CHH}^{-C^*-} + n_{=C-...CCH}^{-C^*-} P_{=C-...CCH}^{-C^*-} + n_{=C-...CCC}^{-C^*-} P_{=C-...CCC}^{-C^*-} + \\
 & + n_{H_3C}^C P_{H_3C}^C + n_{H_2CC}^C P_{H_2CC}^C + n_{HC_3}^C P_{HC_3}^C + n_{C_4}^C P_{C_4}^C
 \end{aligned} \quad (2)$$

где  $P_{H...=C}^{-C\equiv}$ ,  $P_{C^*...=C}^{-C\equiv}$ ,  $P_{=C-...HHH}^{-C^*-}$ ,  $P_{=C-...CHH}^{-C^*-}$ ,  $P_{=C-...CCH}^{-C^*-}$ ,  $P_{=C-...CCC}^{-C^*-}$ ,  $P_{H_3C}^C$ ,  $P_{H_2CC}^C$ ,  $P_{HC_3}^C$ ,  $P_{C_4}^C$  – эмпирические параметры, определяемые методом наименьших квадратов из опыта [4]; а  $n_{H...=C}^{-C\equiv}$ ,  $n_{C^*...=C}^{-C\equiv}$ ,  $n_{=C-...HHH}^{-C^*-}$ ,  $n_{=C-...CHH}^{-C^*-}$ ,  $n_{=C-...CCH}^{-C^*-}$ ,  $n_{=C-...CCC}^{-C^*-}$ ,  $n_{H_3C}^C$ ,  $n_{C_4}^C$  – их числа. Формула (2) содержит 10 постоянных, хотя число независимых констант среди этих постоянных равно только 8 (см. Таблицу 1). В рамках принятой схемы (2) имеется две линейные зависимости. Легко видеть, что числа фрагментов вида  $n_{=C-...HHH}^{-C^*-} = [C^* - (A)(H)_3]$  и  $n_{=C-...CCC}^{-C^*-} = [C^* - (A)(H)_3]$  в структурных формулах ряда молекул алкинов являются линейными комбинациями разновидностей других фрагментов схемы (2):

$$n_{=C-...HHH}^{-C^*-} = n_{H...=C}^{-C\equiv} - 0,666 \cdot n_{=C-...CHH}^{-C^*-} - 0,333 \cdot n_{=C-...CCH}^{-C^*-} - 0,333 \cdot n_{H_3C}^C + 0,333 \cdot n_{HC_3}^C + 0,666 \cdot n_{C_4}^C \quad (3)$$

$$n_{=C-...CCC}^{-C^*-} = -0,333 \cdot n_{=C-...CHH}^{-C^*-} - 0,667 \cdot n_{=C-...CCH}^{-C^*-} + 0,333 \cdot n_{H_3C}^C - 0,333 \cdot n_{HC_3}^C - 0,666 \cdot n_{C_4}^C \quad (4)$$

С учетом линейных зависимостей (3) и (4), схема (2) для практических расчетов свойства  $P$   $C_n H_{2n-2}$  с учетом полного первого

окружения по атомам переписывается в виде:

$$P(C_n H_{2n-2}) = n_{H...C}^{-C\equiv} P_{H...C}^{-C\equiv} + n_{C^*...C}^{-C\equiv} P_{C^*...C}^{-C\equiv} + n_{\equiv C...CHH}^{-C^*-} P_{\equiv C...CHH}^{-C^*-} + \\ + n_{\equiv C...CCH}^{-C^*-} P_{\equiv C...CCH}^{-C^*-} + n_{H_3C}^C P_{H_3C}^C + n_{H_2CC}^C P_{H_2CC}^C + n_{HC_3}^C P_{HC_3}^C + n_{C_4}^C P_{C_4}^C \quad (5)$$

Формула (5) содержит 8 параметров и может быть использована как рабочая. Для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  132 алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  числовые значения параметров схемы (5), найденные методом наименьших квадратов, и статистические характеристики ( $N$  – число опытных даны,  $n$  – число постоянных в формуле (5),  $R$  – ранг матрицы коэффициентов схемы,  $r$  – коэффициент корреляции,  $|\varepsilon|$  – среднее абсолютное отклонение,  $\varepsilon_{\max}$  – максимальное отклонение) приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Числовые значения параметров схемы (5) для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алкинов, кДж/моль.

Группа	Параметр	Значения параметров оценки $L_{nbt}$ ( $C_n H_{2n-2}$ )
$[A-(H)]$	$P_{H...C}^{-C\equiv}$	8,910
$[A-(C^*)]$	$P_{C^*...C}^{-C\equiv}$	12,876
$[C^*-(A)(H)_3]$	$P_{\equiv C...HCH}^{-C^*-}$	—**
$[C^*-(A)(C)(H)_2]$	$P_{\equiv C...CHH}^{-C^*-}$	1,171
$[C^*-(A)(C)_2(H)]$	$P_{\equiv C...CCH}^{-C^*-}$	0,921
$[C^*-(A)(C)_3]$	$P_{\equiv C...CCC}^{-C^*-}$	—**
$[C-(C)(H)_3]$	$P_{H_3C}^C$	1,041
$[C-(C)_2(H)_2]$	$P_{H_2CC}^C$	2,541
$[C-(C)_3(H)]$	$P_{HC_3}^C$	2,073
$[C-(C)_4]$	$P_{C_4}^C$	2,848
Статистические характеристики		
$N$		40
$n$		10
$R$		8
$r$		0,9446
$ \varepsilon $		0,989
$\varepsilon_{\max}$		6,30 в точке $HC \equiv CH$

\*) (A) это  $-C \equiv C--$  атом C, связанный с тройной связью с атомом C  $sp^3$  гибридизации.

\*\*) Обозначены линейно зависимые параметры схемы (2).

В Таблице 2 приведены рассчитанные по (5) числовые значения  $L_{nbt}$  72 алкинов  $C_n$ , кДж/моль, не изученных экспериментально. Из расчетов

$L_{nbt}$  по формуле (5) и Таблицы 2 видно, что схема с учетом первого окружения по атомам может быть использована для прогнозирования теплот испарения  $L_{nbt}$  алкинов ( $C_nH_{2n-2}$ ), еще неизученных или малоизученных экспериментально.

Таблица 2. Рассчитанные по (5) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алкинов  $C_9H_{16}$ , кДж/моль.

Молекула алкина	$nC$	Расчет $L_{nbt}$	Молекула алкина	$nC$	Расчет $L_{nbt}$
$HC\equiv C-(CH_2)_6CH_3$	9	36,70	$CH_3-C\equiv C-CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	35,44
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_5CH_3$	9	38,13	$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2C(CH_3)_3$	9	35,44
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-(CH_2)_4CH_3$	9	37,80	$CH_3(CH_2)-C\equiv C-C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	33,63
$CH_3(CH_2)_2-C\equiv C-(CH_2)_3CH_3$	9	37,80	$C(CH_3)_3-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3$	9	33,63
$HC\equiv C-CH(изоC_3H_7)(nC_3H_7)$	9	32,99	$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH_2C(CH_3)_3$	9	35,11
$HC\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$	9	34,95	$HC\equiv C-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	31,02
$HC\equiv C-CH_2CH_2(CH_3)(CH_2)_3CH_3$	9	34,73	$HC\equiv C-C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	30,57
$HC\equiv C-(CH_2)_2CH_2(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	34,73	$HC\equiv C-C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$	9	30,57
$HC\equiv C-(CH_2)_3CH_2(CH_3)(CH_2)CH_3$	9	34,73	$HC\equiv C-CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	32,26
$HC\equiv C-(CH_2)_4CH_2(CH_3)_2$	9	34,73	$HC\equiv C-CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	9	32,26
$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$	9	36,38	$HC\equiv C-CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_3$	9	32,04
$CH_3-C\equiv C-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	36,16	$HC\equiv C-CH_2C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$	9	32,04
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	36,16	$CH_3-C\equiv C-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$	9	31,99
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3CH(CH_3)_2$	9	36,16	$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)C(CH_3)_3$	9	33,69
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	36,05	$C(CH_3)_3-C\equiv C-CH(CH_3)_2$	9	31,88
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	35,83	$HC\equiv C-C(CH_3)_2C(CH_3)_3$	9	29,84
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	9	35,83	$HC\equiv C-C(CH_3)(C_2H_5)(CH_2)_2CH_3$	9	32,53
$CH_3CH_2CH(CH_3)-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3$	9	36,05	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	32,99
$CH_3CH(CH_3)CH_2-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3$	9	35,83	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)CH_2CH(CH_3)_2$	9	32,99

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Продолжение Таблицы 2.

Молекула алкина	$nC$	Расчет $L_{nbt}$	Молекула алкина	$nC$	Расчет $L_{nbt}$
$HC\equiv C-CH(CH_3)CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	32,99	$HC\equiv C-CH(CH_3)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$	9	32,99
$HC\equiv C-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	32,99	$HC\equiv C-CH(nC_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3$	9	34,95
$HC\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	9	32,99	$HC\equiv C-CH_2C(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_3$	9	34,01
$HC\equiv C-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	32,77	$HC\equiv C-CH_2CH(C_2H_5)CH(CH_3)_2$	9	32,77
$HC\equiv C-CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	9	32,77	$HC\equiv C-CH_2CH(CH_3)CH(C_2H_5)_2CH_3$	9	33,63
$HC\equiv C-(CH_2)_2CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	32,77	$HC\equiv C-CH_2CH(nC_2H_5)CH_2CH_2CH_3$	9	34,73
$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	34,41	$CH_3-C\equiv C-C(C_2H_5)(CH_3)CH_2CH_3$	9	33,96
$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	9	34,41	$HC\equiv C-CH_2CH_2CH(nC_2H_5)CH_2CH_3$	9	34,41
$CH_3-C\equiv C-CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	34,19	$CH_3-C\equiv C-CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_3$	9	34,73
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	34,08	$CH_3-C\equiv C-CH_2CH(C_2H_5)_2$	9	36,38
$CH_3CH(CH_3)-C\equiv C-CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	34,30	$HC\equiv C-CH(изоC_3H_7)_2$	9	36,16
$CH_3CH(CH_3)-C\equiv C-CH_2CH(CH_3)_2$	9	34,08	$HC\equiv C-CH_2CH_2CH(nC_2H_5)CH_2CH_3$	9	31,02
$HC\equiv C-C(CH_3)_2(CH_2)_3CH_3$	9	32,53	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)C(CH_3)_3$	9	32,26
$HC\equiv C-CH_2C(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$	9	34,01	$HC\equiv C-CH(nC_3H_7)_2$	9	34,95
$HC\equiv C-(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	34,01	$HC\equiv C-C(C_2H_5)_2CH_2CH_3$	9	32,53
$HC\equiv C-(CH_2)_3C(CH_3)_3$	9	34,01	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)CH(C_2H_5)(CH_3)$	9	32,99
$CH_3-C\equiv C-C(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$	9	33,96	$HC\equiv C-C(C_2H_5)(C_3H_7)(CH_3)$	9	30,57

### Заключение

Показана плодотворность использования феноменологических моделей для расчета физико-химических свойств (см. Таблицы 1 и 2) алкинов. Установлено, что аддитивно-групповой метод, учитывающий первое окружение по атомам с фрагментацией структурных элементов молекулы алкина не далее чем через один атом, применим для расчета свойств алкинов. По известным литературным данным по теплотам испарения  $L_{nbt}$  методом наименьших квадратов определены параметры (вклады групп) разработанной схемы. Отмечено, что рассчитанные

величины хорошо согласуются с экспериментальными данными. По предложенной аддитивной схеме впервые определены 92 значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алкинов  $C_2H_2 - C_9H_{16}$ , не изученных экспериментально.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Государственный контракт П304 от 06.05.2010.*

### **Библиографический список:**

1. **Степанов, Н.Ф.** Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, Н.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: МГУ, 1976. – 300 с.
2. **Доди, Ж.-П.** Локализация и делокализация в квантовой химии / Ж.-П. Доди, О. Рожа; под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Изд-во Мир, 1978. – С. 179-240.
3. **Смоляков, В.М.** Рекуррентные формулы для перечисления изомеров гетероцепных молекул и радикалов / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 9. – С. 65-78.
4. **Yaws, C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons / C.L. Yaws. – Norwich, NY: William Andrew Inc, 2008. – 809 p.

УДК 538.91+54-123+519.65

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ВИСМУТА

Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов

*Орловский государственный университет*

*302026, Орел, ул. Комсомольская, 95*

*[o.i.markov@mail.ru](mailto:o.i.markov@mail.ru), [Phyrexia@yandex.ru](mailto:Phyrexia@yandex.ru)*

**Аннотация:** В статье приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров  $Bi_nH_m$ .

**Ключевые слова:** *кластер, висмут, квантово-химическое моделирование.*

Кластеры висмута представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и практической точек зрения [1-4]. Во-первых, изучение свойств кластеров висмута важно с точки зрения понимания особенностей формирования зонной структуры массивного монокристалла висмута. При этом возникает возможность проследить эволюцию отдельных электронных состояний атома вплоть до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. В процессе формирования полуметаллических свойств массивного висмута должно реализоваться бесщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям.

Осмысление закономерностей трансформации энергетической структуры и воздействия этих изменений на физические свойства позволит не только получить фундаментальные знания о веществе, но и использовать их в прикладных целях. Нанокластеры висмута представляют несомненный практический интерес из-за их перспективных термоэлектрических свойств. Одним из препятствий для широкого применения полуметалла висмута в термоэлектричестве является слабое перекрытие энергетических зон – валентной и проводимости. Для существенного роста термоэлектрической эффективности необходимо уменьшить перекрытие зон или, что еще лучше, создать энергетическую щель, т.е. перевести висмут в полупроводниковое состояние. В нанокластерах зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные частицы полуметалла могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов кластера. Большие надежды на повышение термоэлектрической эффективности, связывают с созданием наноструктурированных материалов. Применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и

требуемыми физическими свойствами. В частности, наноструктуры с туннельно-прозрачными барьерами могут представлять интерес как эффективные термоэлектрики.

Поскольку кластеры окружены газовой средой, в том числе активными газами, представляет интерес выяснить, как влияют атомы газа, вступившие в связь с атомами кластера на физические параметры кластеров. Целью настоящей работы является исследование изменения энергетических характеристик нанокластеров  $Bi_nH_m$  по сравнению с кластерами  $Bi_n$ . Наиболее эффективным методом исследования кластеров является квантово-химическое моделирование. К сожалению, результаты таких расчётов доступны только для простейших кластеров. В данной работе приводятся некоторые рассчитанные данные по ширине запрещенной зоны и энергии ионизации гидрированных кластеров висмута. Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом Хартри - Фока, а также в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала B3LYP, сочетающим трехпараметровый обменный функционал Бекке [5] и корреляционный функционал Ли, Янга и Пара [6]. Использовался базисный набор CEP-121G [7], выбор которого связан с природой исследуемого элемента. Расчеты проведены в программном пакете Gaussian 03W [8].

Первый этап расчетов состоял в оптимизации геометрии кластеров, т.е. отыскании геометрии атомной системы с минимальной энергией. В целях экономии машинного времени оптимизация осуществлялась полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3. Поскольку массивный монокристалл висмута имеет слоистое строение, изначально предполагалась слоистая трехмерная структура кластеров висмута. Особенность выбранных для расчета конфигураций состоит в том, что их поверхность не содержит радикальных атомов висмута, т.е. химически устойчива. В расчетах использовались кластеры висмута  $Bi_n$ , где  $n$  - количество атомов (8, 18, 50, 98, 162). В качестве примера на рис. 1 приводится геометрическая конфигурация кластера висмута  $Bi_{18}$ .

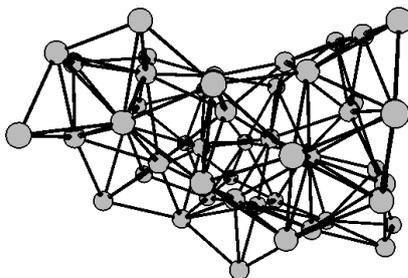


Рис. 1. Геометрическая конфигурация кластера  $Bi_{18}$ .

На втором этапе проводилось построение гидрированных кластеров. На рис. 2. приведена геометрическая конфигурация кластера  $Bi_{18}H_8$ .

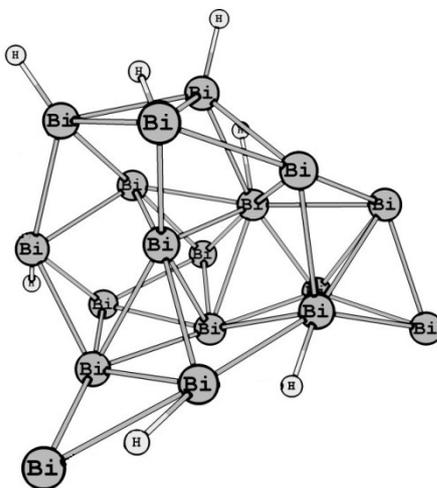


Рис. 2. Геометрическая конфигурация кластера  $Bi_{18}H_8$ .

Важной характеристикой состояния вещества, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении размеров кластеров, является энергетический зазор между зонами. Положения нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) определяют границы зоны проводимости и валентной зоны, соответственно, а разность энергий НВМО и ВЗМО характеризует величину запрещенной зоны ( $E_g$ ). Квантово-химические методы расчета позволяют проследить изменение  $E_g$  от числа атомов в кластере висмута. Для определения  $E_g$  в качестве начальных условий задавалась оптимальная геометрическая структура кластера. Графические зависимости энергетического зазора от числа атомов в кластере висмута, полученные с помощью разных расчетных схем представлены на рис. 3. Кривая 2, рассчитанная методом Хартри - Фока достаточно согласованно показывают, что малые кластеры  $Bi$  представляют собой изоляторы. Метод функционала плотности (кривая 3) предсказывает меньший энергетический зазор, характерный для полупроводникового состояния. Данные различия в величине  $E_g$  можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри - Фока.

На втором этапе проводились расчеты кластеров  $Bi_nH_m$ . За основу брались те же кластеры висмута, но с присоединенными атомами водорода ( $Bi_{18}H_8$ ,  $Bi_{50}H_{24}$ ,  $Bi_{98}H_{40}$ ).

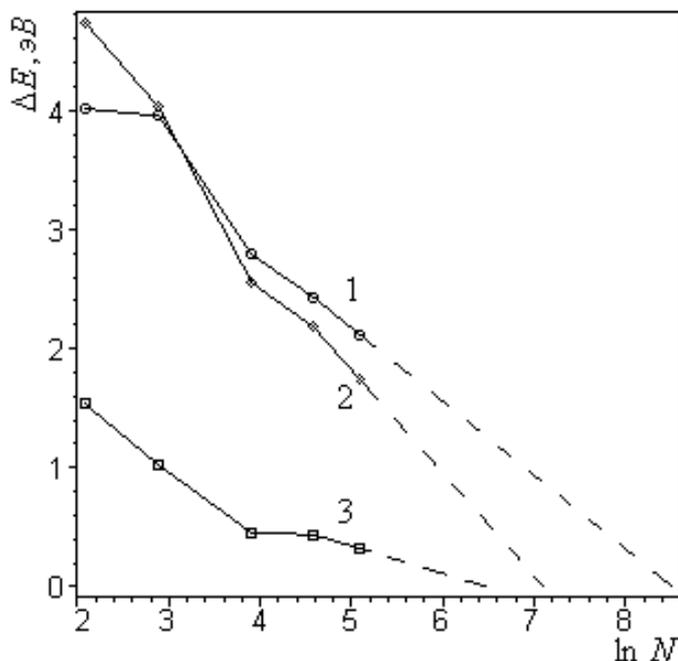


Рис. 3. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере: 1 – расчет полуэмпирическим методом PM3, 2 – методом Хартри – Фока RHF/CEP-121G, 3 – методом функционала плотности DFT/B3LYP CEP-121G.

На рис. 4 приведены данные по ширине запрещенной зоны, рассчитанные методом DFT.

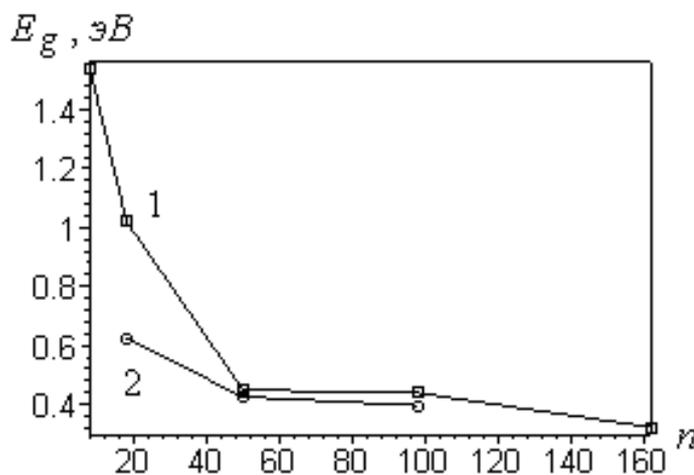


Рис. 4. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере, рассчитанная методом DFT: 1 – для кластеров  $Bi_n$ , 2 – для кластеров  $Bi_nH_m$ .

Кривая 1 для кластеров  $Bi_n$ , 2 –  $Bi_nH_m$ . Как видно из графика, наличие водорода в составе кластеров приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Наибольшее уменьшение происходит для кластера с  $n = 18$ .

Химическая активность кластеров характеризуется энергией ионизации ( $E_i$ ). Изменение энергии ионизации кластеров с размером позволяют рассмотреть эффективный подход к изучению эволюции свойств кластеров к свойствам массивного материала, поскольку определяет способность к переносу электронов в химических реакциях. Проведенные исследования позволили установить энергию ионизации атомов для каждого кластера. Соответствующие зависимости потенциалов ионизации для кластеров висмута в обратной зависимости от числа атомов приведены на рис. 5. Кривые 1 и 3 для  $Bi_n$ , 2 и 4 для  $Bi_nH_m$ . Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом Хартри – Фока, резко уменьшается для малых кластеров  $n < 50$ , затем асимптотически стремится к постоянному значению. Энергия ионизации кластеров  $Bi_nH_m$  также снижается. Расчет проведен методами DFT (кривые 1, 2) и HF (кривые 3, 4).

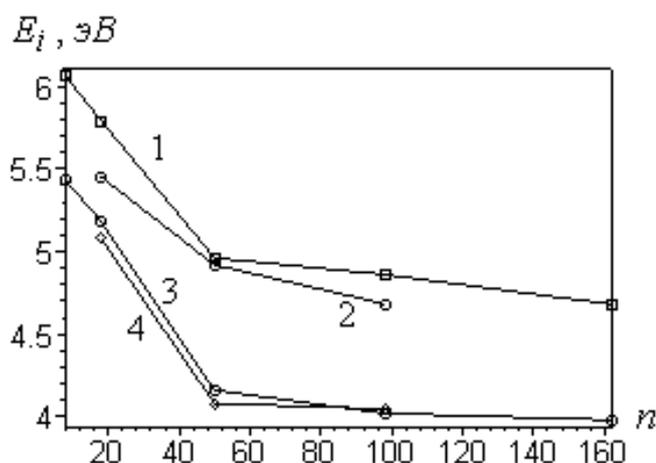


Рис. 5. Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере. Кривые 1, 2 получены методом функционала плотности: кривые 3, 4 – методом Хартри-Фока.

Как видно из графиков, кластеры  $Bi_nH_m$ , в основном, имеют меньшую энергию ионизации, чем кластеры  $Bi_n$ , за исключением кластера  $Bi_{98}H_{40}$ .

В заключение следует отметить, что полученные с использованием квантово-химических методов расчета энергетические характеристики кластеров висмута и гидрированных кластеров висмута отражают лишь начальный этап изучения. Определены закономерности изменения фундаментальных параметров зонной структуры – ширины запрещенной зоны, энергии ионизации. Установлено, что гидрирование малых кластеров висмута приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и энергии ионизации. На основании проведенных расчетов можно сделать

предварительный вывод, что гидрирование открывает качественно новые перспективы применения висмутовых кластеров, поскольку может использоваться для изменения их зонной структуры и управления их свойствами.

### **Библиографический список:**

1. **Хрипунов, Ю.В.** Моделирование нанокластеров висмута квантово-химическими методами / Ю.В. Хрипунов, О.И. Марков, Е.Н. Грибанов // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 136.
2. **Грибанов, Е.Н.** Квантово-химическое моделирование кластеров висмута / Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 27-32.
3. **Грибанов, Е.Н.** Когда висмут становится полуметаллом? / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 9-10. – С. 89-91.
4. **Грибанов, Е.Н.** Расчет кластеров висмута квантово-химическими методами / Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 40-46.
5. **Becke, A.D.** Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Physical Review A. – 1988. – V. 38. – I. 6. – P. 3098-3100.
6. **Lee, C.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Physical Review B. – 1988. – V.37. – I. 2. – P. 785-789.
7. **Stevens, W.J.** Relativistic compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms / W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien // Canadian Journal of Chemistry. – 1992. – V. 70. – P. 612-630.
8. **Frisch, M.J.** Gaussian 03, Revision B-03 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

УДК 621:531.91

## **О ВКЛАДЕ ИСТИННО ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ЭОП-УСТРОЙСТВАХ**

В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.А. Созаев

*ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»,  
362021, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Николаева, 44  
sozaeff@mail.ru*

**Аннотация:** Целью работы было уточнение теории рождения истинно вторичных электронов в прострельной оксидной структуре  $Al_2O_3$  и оценка их вклада в разрешающую способность изображения в электронно-оптических преобразователях ЭОП – устройств. На основе зависимости относительного размытия энергии электронов от толщины структуры и исходной энергии сделан вывод об уменьшении параметра разрешения  $\Delta \bar{R}_i$  с уменьшением толщины структуры и исходной энергии при росте коэффициента размножения электронов  $\beta_i = 1.1 \div 2.0$ . Полученные данные полезны при выборе материала структуры в условиях процессов рождения истинно вторичных электронов.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, прострельная пленка, разрешающая способность.

Целью настоящей работы было дополнительное теоретическое изучение рождения истинно вторичных электронов в оксидной структуре  $Al_2O_3$  и определения их доли вклада в разрешающую способность электронного изображения в ЭОП – устройстве с барьерной пленкой  $Al_2O_3$ , наносимой на входную поверхность микроканального элемента устройства [1].

В ранее выполненных работах [2,3] обсуждены возможности использования барьерных оксидных пленок  $Al_2O_3$  в микроканальных элементах ЭОП – устройств применительно к улучшению их паспортных характеристик для качественных эксплуатационных параметров, в частности, для повышения разрешающей способности электронного изображения. Однако при этом, по некоторым данным [2] возможны неудовлетворительные характеристики по разрешающей способности изображения для пленок толщиной 10–20 нм при входных энергиях электронов до  $E_0 \approx 2 \div 4$  кэВ. В работе [3] приводились данные, позволяющие заметно улучшить разрешающую способность электронного изображения за счет уменьшения энтропийной размытости энергии входного пучка электронов при соответствующем уменьшении толщины барьерной пленки  $Al_2O_3$  до значений 46 ÷ 282 нм.

В настоящей работе исследована возможность повышения разрешающего параметра изображения в ЭОП – устройствах за счет изменения энергии входных электронов в барьерную структуру устройства до значения  $E_0 \approx 40$  кэВ. В этой области энергий решающую роль могут

играть процессы размножения электронов с возникновением дополнительных истинно вторичных электронов, вклад которых в изменение разрешающей способности электронного изображения реально возможен.

В соответствии с представлениями в работе [2] при прохождении электронного потока через барьерную структуру на входе микроканального элемента ЭОП – устройства возможны три механизма изменения электронного потока, обусловленные следующими процессами:

1. Выходом из микроканальной пластины (МКП) упруго рассеянных входящих потоков носителей тока с некоторой энергией  $E = E_0$ .

2. Выходом неупруго рассеянных входных носителей тока с энергией  $E < E_0$ .

3. Выходом истинно вторичных носителей тока, рожденных при столкновении входных носителей в структуру барьерной пленки с энергией  $E \leq 50$  эВ.

В связи с вышеизложенными пунктами имеем коэффициенты каждого из механизмов:

$$\sigma' = \frac{J_b}{J_0}; \quad \eta = \frac{J_\eta}{J_0}; \quad \delta = \sigma' - \eta. \quad (1)$$

При этом интегральный параметр  $\delta = \delta(\sigma', \eta)$ , характеризующий механизм описанный в пункте 3, зависит от входного потока  $J_0$ , полного проходящего потока  $J_\sigma$  и проходящего потока  $J_\eta$  с энергией  $E \leq 50$  эВ по формуле (1).

Если обозначить потоки с поверхности барьерной пленки (БП) через  $J_{\text{БП}}$  и с микроканальной пластины (МКП) внутри системы  $J_{\text{МКП}}$ , то потенциалы  $V_i$  на выходе из МКП принимают значения:

$$V = 0 \text{ В}, \quad J_\eta^0 = J_{\eta 0} + J_{\text{БП}} - J_{\text{МКП}}; \quad (2)$$

$$V = +50 \text{ В}, \quad J_\eta^+ = J_{\eta 0} + J_{\text{БП}}; \quad (3)$$

$$V = -50 \text{ В}, \quad J_\eta^- = J_{\eta 0} - J_{\text{МКП}}, \quad (4)$$

где  $J_{\eta 0}$  – поток носителей прошедших через БП и поглощенных МКП.

Коэффициенты прохождения  $J_{\text{БП}}$  и  $J_{\text{МКП}}$  носителей среды БП и среды БП + МКП ЭОП – устройства соответственно равны:

$$\delta_{\text{БП}} = \frac{J_\eta^0 - J_\eta^-}{J_0}, \quad \delta_{\text{МКП}} = \frac{J_\eta^+ - J_\eta^-}{J_0}, \quad (5)$$

$$\eta_0 = \frac{J_\eta^+ + J_\eta^- - J_\eta^0}{J_0}. \quad (6)$$

Для описания процесса образования вторичных электронов удобно использовать коэффициент  $\beta$ :

$$\beta = \frac{J^+}{J^-}, \quad (7)$$

где  $J^+$  – поток исключительно истинных вторичных носителей, образовавшихся в среде БП,  $J^-$  – полный поток на выходе из среды МКП при отсечке потока в зазоре барьерная пленка – МКП.

Величина интегрального разрешения электронного изображения  $\delta_i$  в соответствии с [3]:

$$\delta_i = \frac{\int_0^E \frac{\Delta \bar{E}}{E_0} f(\varphi) \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\varphi f(\varphi) d\varphi}, \quad (8)$$

где  $f(\varphi)$  – функция распределения плотности электронов в зависимости от угла рассеяния  $\varphi$ ,  $\Delta E$ ,  $E$  – величины размытости энергии и начальной энергии при данном угле  $\varphi$ .

В (8) величина  $\delta_i$  определена в обратной зависимости от  $E_0$ , и как показывает обработка, выполненная нами из базы данных для  $E_0 = E_0(\beta)$  из работы [2] имеет место обратная зависимость значений  $E_0$  по отношению к коэффициенту  $\beta$  для пленки  $Al_2O_3$  толщиной  $d \cong 182$  нм так что

$$E_0 = 39,4742\beta + 93,9802. \quad (9)$$

С учетом равенств (8,9) получим для величины разрешающей способности изображения  $R$  расчетную формулу:

$$R = \alpha \left[ \frac{\Delta E}{E_0(\beta)} \right]^{-1}. \quad (10)$$

В Таблице 1 приведены значения всех параметров, связанных с коэффициентом размножения истинно вторичных электронов  $\beta$  с учетом вторичных электронов и без них по данным [2]. Из этой Таблицы следует, что доля вклада истинно вторичных электронов в эффект размытия энергий от полного потока  $\xi_i(E_0, \alpha, \beta)$  минимальна при максимальных значениях  $E_0 = E_{0\max}$ .

Методом аналогичным при установлении зависимости  $E_0 = f(\beta)$  в уравнении (9) получим компьютерной обработкой базы данных вид функций  $\beta(E_0), E_0(\beta)$  так что:

$$\beta = -2,5333 \cdot 10^{-2} E_0 + 2,3808, \quad (11)$$

$$E_0 = -39,4742\beta + 93,9802. \quad (12)$$

Таблица 1. Значение параметров  $\xi_i$  размытия энергии электронов  $\delta_i, \delta^0(E, \beta, d)$ .

Толщина пленки $d, \text{нм}$	$\xi_i = \frac{\delta_i}{\delta_i^0} = f(E_0) \Big _{E_0=7 \div 42 \text{ кэВ}}$			
Коэффициент $\beta = \beta(E_0)$	42	31	15	74
182	0,029	0,024	0,048	0,064
92	0,011	0,029	0,056	0,491
58	0,002	0,035	0,356	-
46	-	0,036	0,363	-
$\xi_i(E_0) \Big _{d=182 \text{ нм}}$	1,317	1,697	2,00	2,04

Здесь  $\delta_i, \delta_i^0$  – значения величины без учета и с учетом добавки потока вторичных электронов в интервале потенциала на МКП равном 600–700В и плотности тока  $j \cong 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$  [2].

На рис. 1 приведены усредненные зависимости относительно размытия энергии электронов изображения, полученные с учетом уравнений (8)-(12) от коэффициента рождаемости истинных вторичных электронов  $\beta_i$  при трех наборах значений  $E_0$  и  $d$ .

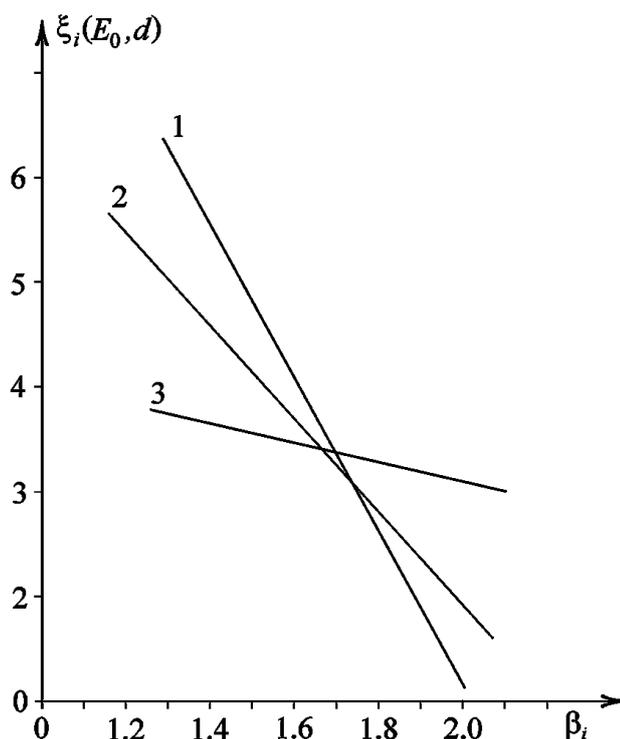


Рис. 1. Зависимость относительного интегрального разрешения изображения  $\xi_i$  от параметров  $E_0, d, \beta$ : 1)  $d = 58 \text{ нм}, E_0 = 15 \text{ кэВ}$ ; 2)  $d = 92 \text{ нм}, E_0 = 31 \text{ кэВ}$ ; 3)  $d = 182 \text{ нм}, E_0 = 42 \text{ кэВ}$ .

Можно отметить, что вклад этих электронов тем меньше влияет на размытие энергии, чем больше величины  $E_0, d, \beta$ . Интересно отметить,

что при некоторых максимальных значениях этих величин относительная поправка на размытость энергии  $\xi_i(\beta) \cong const$ .

С учетом (10) имеем для относительного качества разрешения  $\Delta\bar{R}_i$  так что

$$\Delta\bar{R}_i = \frac{1}{\xi_i(E_0, d)}. \quad (13)$$

Таким образом, зависимость  $\Delta\bar{R} = f(E_0, d)$  будет обратной по отношению к функции  $\xi_i(E_0, d)$ , т.е. с ростом величин  $E_0$ ,  $d$ ,  $\beta$  вклад размытия энергии электронов при рождении истинно вторичных электронов параметр  $\Delta\bar{R}_i$ , будет возрастать с ростом значений  $E_0$ ,  $d$ ,  $\beta$ . Причем при некоторых максимальных  $E_0$  и  $d$ , будем иметь  $\Delta\bar{R}_i \cong const$ .

### **Библиографический список:**

1. **Елисеев, А.А.** Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 452 с.
2. **Романов, В.Г.** Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса / В.Г. Романов // Отчет по НИР. – Л.: ЛИТМО, 1984. – 141 с.
3. **Ачеева, Э.А.** О разрешающей способности электронных изображений разрабатываемых устройств с нанотехнологическими пленками / Э.А. Ачеева, В.Н. Гринюк, В.А. Созаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 13-15.

УДК 538.971; 539.219

## АСИММЕТРИЧНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСИ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины*

*Украина, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72*

*i.m.davydova@mail.ru*

**Аннотация:** Рассмотрены особенности сегрегации примеси на границах тонкой пленки, разделяющей два различных твердотельных материала. Проведен теоретический и численный анализ кинетики перераспределения примеси в самой пленке и на ее границах. Определены критерии реализации различных вариантов развития процесса в зависимости от энергии взаимодействия атомов примеси с границами и другими атомами в сегрегационном слое и температуры.

**Ключевые слова:** диффузия, слабый раствор, сегрегация примеси.

### 1. Введение

Вопрос об особенностях процесса сегрегации примесей из неограниченного и ограниченного объема материала неоднократно и на протяжении долгого времени рассматривался ранее как теоретически, так и экспериментально [1-3]. В ряде работ [3,4] было проанализировано перераспределение примеси в ограниченном объеме материала, с учетом конкретной его формы. При этом предполагалось, что окружение зерна или пленки, содержащих сегрегирующую примесь, одинаково по всем направлениям, что не всегда соблюдается на практике. В достаточной мере это может быть справедливым для сегрегации примесей на границах зерен в металлах, где само зерно может рассматриваться как сфера или цилиндр, в зависимости от индивидуальных особенностей сплава. В настоящее время большой интерес привлекают пленочные структуры, где слой материала имеет небольшую, порядка микронной, толщину и по обе стороны пленки находятся разнородные материалы. Самый простой пример – подложка с одной стороны пленки и свободная поверхность с другой. Но гораздо чаще образцы имеют многослойную структуру.

Существенный интерес представляют процессы массопереноса в тонких металлических пленках, в частности, золота и меди, которые активно используются в микроэлектронной промышленности. Сегрегация примесей на границах пленок влияет на механические и резистивные свойства данных объектов. В частности, выделение примеси хрома или меди на границе золотая пленка-подложка улучшает адгезию пленки и повышает ее технологические качества [5].

### 2. Основные соотношения

Рассмотрим сегрегацию примеси на границах тонкого слоя вещества,

разделяющего два разнородных твердотельных материала. Поскольку материалы по обе стороны прослойки разные, то и выход примеси на границы будет происходить по-разному, в зависимости от энергетических характеристик примеси в объеме тонкого слоя и на его границах (разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационных слоях на каждой из границ, прежде всего).

Будем предполагать, что толщина примесесодержащего слоя  $d$ , и на его границах формируется сегрегационный слой толщиной  $\delta$ . Для простоты будем предполагать, что толщина сегрегационного слоя намного меньше толщины слоя материала,  $d \gg \delta$ , т.е.  $\delta$  составляет величину порядка межатомного расстояния. Начало координат разместим на левой границе слоя материала и будем рассматривать одномерную задачу о движении примеси в направлении, перпендикулярном границам слоя.

Примеси перемещаются к обеим границам, их движение описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $c(x,t)$  – концентрация примеси в слое,  $D$  – коэффициент диффузии. На границах слоя, в силу закона сохранения количества примеси в системе объем – сегрегационные слои, выполняются соотношения

$$\frac{dc_{s1}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad \frac{dc_{s2}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=d}, \quad (2)$$

где  $c_{s1}(t)$ ,  $c_{s2}(t)$  – концентрации примеси в сегрегационных слоях при  $x=0$  и  $x=d$ , соответственно.

Положим, что в начальный момент примеси распределены в объеме равномерно с концентрацией  $c_0$ , а концентрации примесей на границах равны нулю. В качестве граничного условия можно ограничиться линейным законом Генри, когда концентрация примеси в сегрегационном слое прямо пропорциональна концентрации в прилегающем слое материала:

$$c(0,t) = \frac{c_{s1}(t)}{K_1(T)}, \quad c(d,t) = \frac{c_{s2}(t)}{K_2(T)}, \quad (3)$$

где  $K_1(T)$  и  $K_2(T)$  – коэффициенты обогащения границ, определяемые величинами энергий взаимодействия примесей с границами:

$$K_1(T) = \exp(|u_1|/T), \quad K_2(T) = \exp(|u_2|/T), \quad (4)$$

где  $u_1, u_2$  – разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое на соответствующей границе.

Предварительные характеристики перераспределения примесей в данной системе можно получить еще до решения системы

дифференциальных уравнений в частных производных. Как неоднократно отмечалось [6], концентрация примеси в сегрегационных слоях может быть описана интегральными уравнениями

$$c_{s1}(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(0, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad c_{s2}(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(d, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad (5)$$

где  $c_m(t) = c_0 - \delta(c_{s1}(t) + c_{s2}(t))/d$  – средняя концентрация примеси в материале в данный момент времени.

К моменту времени  $t$  на левую границу выходят  $c_{s1}(t)\delta$  атомов примеси. При этом обедняется прилегающая к границе область материала шириной  $c_{s1}(t)/c_0 \delta$ . Аналогичная ситуация и на правой границе. В определенный момент  $t^*$  может произойти соприкосновение обедняемых областей, которое, однако, не означает окончание процесса сегрегации:

$$\frac{c_{s1}(t^*)}{c_0} \delta = d - \frac{c_{s2}(t^*)}{c_0} \delta, \quad (6)$$

поскольку концентрации  $c_{s1}(t^*)$ ,  $c_{s2}(t^*)$  могут не совпадать с равновесными значениями, определяемыми из системы уравнений

$$\begin{cases} \delta(c_{s1}^e + c_{s2}^e) + dc_m^e = c_0(d + 2\delta), \\ c_m^e = \frac{c_{s1}^e}{K_1(T)} = \frac{c_{s2}^e}{K_2(T)}, \end{cases} \quad (7)$$

откуда получаем

$$c_{s1}^e \approx c_0 \frac{d + 2\delta}{\delta} \frac{3(K_1 + K_2) + 4K_1K_2 \delta/d}{K_1(1 + 2K_1K_2 \delta/d)}, \quad c_{s2}^e = c_0 \frac{d + 2\delta}{\delta} \frac{3(K_1 + K_2) + 4K_1K_2 \delta/d}{K_2(1 + 2K_1K_2 \delta/d)}. \quad (8)$$

В зависимости от температуры, сегрегация примеси на границах тонкого слоя примесесодержащего материала может приводить к существенному понижению количества примеси в объеме или же обходиться без такового. Можно определить, какую долю примеси оттянет на себя та или другая граница. Например, при  $K_1 \gg K_2 \gg d/\delta$   $c_{s1}^e \approx 2c_0(d + 2\delta)/\delta$ ,  $c_{s2}^e \ll 2c_0(d + 2\delta)/\delta$ .

Если  $K_1 \sim K_2 \ll d/\delta$ , т.е. коэффициенты обогащения сравнительно невелики, сегрегация происходит практически независимо на обеих границах, и равновесные значения  $c_{s1}^e \approx c_0 K_1$ ,  $c_{s2}^e \approx c_0 K_2$ . Если же один из коэффициентов значительно превосходит другой,  $K_1 \gg K_2 \sim d/\delta \gg 1$ , то  $c_{s1}^e \sim c_0 d/\delta$ ,  $c_{s2}^e \sim c_0$  и вторая граница практически не обогащается. При близких, но достаточно высоких значениях коэффициентов обогащения  $K_1 \sim K_2 \gg d/\delta$  равновесные значения концентраций приближенно равны

$$c_{s1}^e \approx c_0 \frac{d}{\delta} \frac{K_1}{K_1 + K_2}, \quad c_{s2}^e \approx c_0 \frac{d}{\delta} \frac{K_2}{K_1 + K_2}. \quad (9)$$

Времена достижения сегрегаций, близких к равновесным, определяются естественной оценкой  $t_1 = \delta^2/D(c_{s1}^e)^2$ ,  $t_2 = \delta^2/D(c_{s2}^e)^2$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Для численных расчетов были использованы значения коэффициентов обогащения и величины энергий, характерные для меди, золота и серебра [7]. В [7] методами молекулярной динамики были вычислены энергии сегрегации на поверхностях раздела в металлах с ГЦК решеткой.

На рис. 1 представлены рассчитанные нами с использованием (5) сегрегационные кривые остаточной примеси серебра в медной и золотой плёнке. Предполагается, что коэффициент обогащения правой границы в 12 раз превосходит коэффициент обогащения на левой границе. Это отношение соответствует структуре «подложка–плёнка–свободная поверхность», т.к. коэффициент обогащения свободной поверхности обычно превышает коэффициент обогащения внутреннего интерфейса на один или два порядка [8].

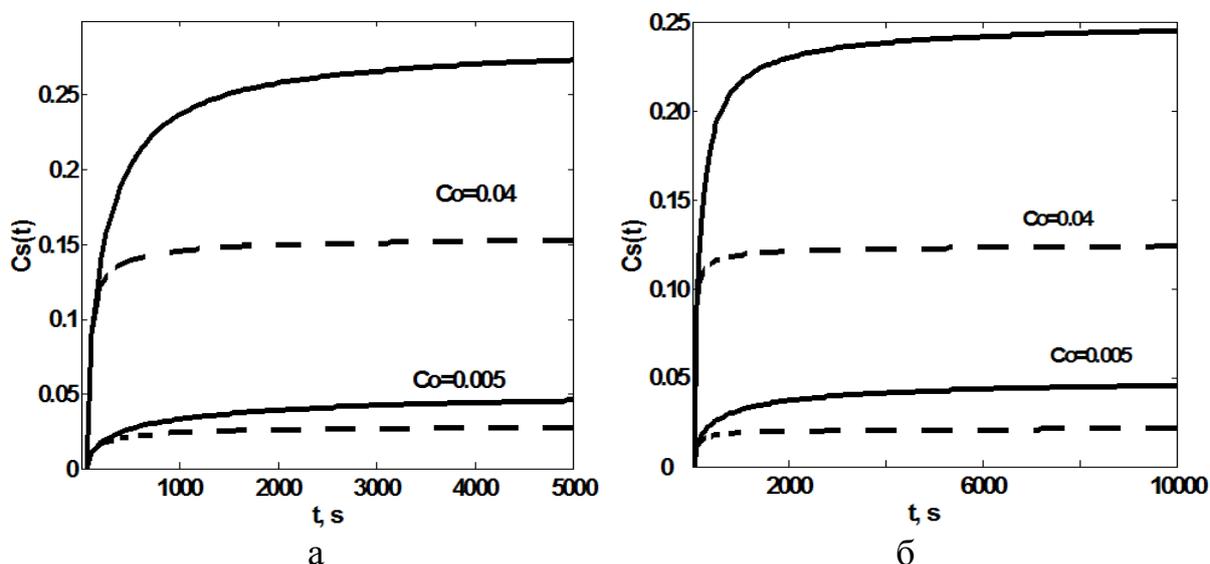


Рис. 1. Сегрегация серебра в медной и золотой плёнках на границе «подложка–плёнка» (пунктирная линия) и на свободной поверхности (сплошная линия) при различных начальных концентрациях.

Общая длительность процесса сегрегации составляет от нескольких часов до суток и для первого, и для второго случая. Она определяется не только величиной коэффициента диффузии, но и количеством примеси,

которое необходимо переместить для насыщения сегрегационного слоя, т.е. коэффициентом обогащения.

Теперь перейдем к перемещению примеси в толщине материала (см. рис. 2). Явно видно постепенное смещение максимума концентрационного профиля к границе с меньшим коэффициентом обогащения.

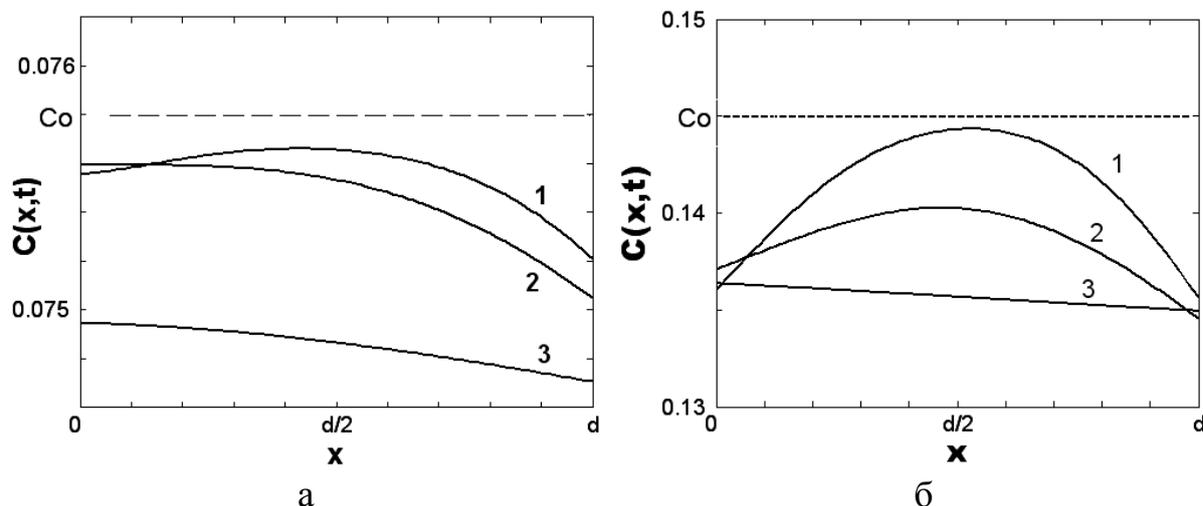


Рис. 2. Концентрационные профили распределения примеси ( $Ag$ ) в медной (а) и золотой (б) плёнке: (а) – кривые рассчитаны для времён 4 000, 10 000, 100 000 сек; (б) – 3 000, 10 000, 100 000 сек соответственно.

Различие концентрационных профилей на рис. 2а и 2б состоит в том, что обеднение медной плёнки вблизи границы раздела плёнка–подложка происходит медленнее, чем в плёнке из золота, что обусловлено почти в 2 раза меньшим значением энергии  $u_{s1}$  [7] и, соответственно, в 8 раз меньшим коэффициентом обогащения  $K_1$ . Концентрация примеси в плёнке, близкая к равновесной, достигается по прошествии приблизительно одинаковых промежутков времени, порядка  $10^5$  секунд, т.е. около 28 часов. В данном случае можно говорить о заметном отличии темпов сегрегации в данных материалах и в сплавах на основе железа, где процесс перераспределения примеси идёт гораздо медленнее, вследствие более высоких коэффициентов диффузии серебра в меди и золоте, по сравнению с остаточными примесями в железо-никелевых сплавах [8]. Кроме того, в тонкопленочных структурах коэффициент диффузии может оказаться выше, чем в макроскопических образцах [9].

Заслуживает отдельного обсуждения вопрос о степени обеднения слоя материала, который неоднократно рассматривался ранее [6]. В зависимости от того, намного ли отличается равновесное значение концентрации примеси в объеме материала от начального ее значения, слой можно считать «тонким» (не располагающим достаточно большим

количеством примеси для заполнения границ без существенного понижения количества примеси в объеме материала) или «толстым», в котором по окончании сегрегационного процесса концентрация меняется незначительно. Как правило, толщины слоя порядка 1000 межатомных расстояний достаточно, чтобы отнести пленку к разряду «толстых» и использовать формулы, описывающие сегрегацию на границе полубесконечной среды. По мере появления возможностей получения тонкопленочных материалов становилось очевидным, что геометрического критерия совершенно недостаточно. Чтобы сделать более точный вывод о том, к какому типу следует отнести данный образец слоистого или мелкозернистого материала, необходимо знать не только начальное значение концентрации примеси в объеме и коэффициент обогащения границы примесью, определяемый энергетическими параметрами межатомного взаимодействия и свойствами границы и температурой.

На рисунке 3 показаны расчётные фазовые диаграммы в  $d/\delta - T$  координатах, которые иллюстрируют классификацию плёнок в соответствии с их сегрегационными характеристиками. Как видно из (9), «тонкие» плёнки связаны с областью под кривой  $K_1(T) + K_2(T)$ . Область «толстых» плёнок расположена выше этой кривой. При низких температурах горизонтальная линия  $d/\delta = c_0 - 1$  становится естественной границей области «тонких» плёнок, где все примесные атомы покидают плёнку, накапливаясь в сегрегационных слоях.

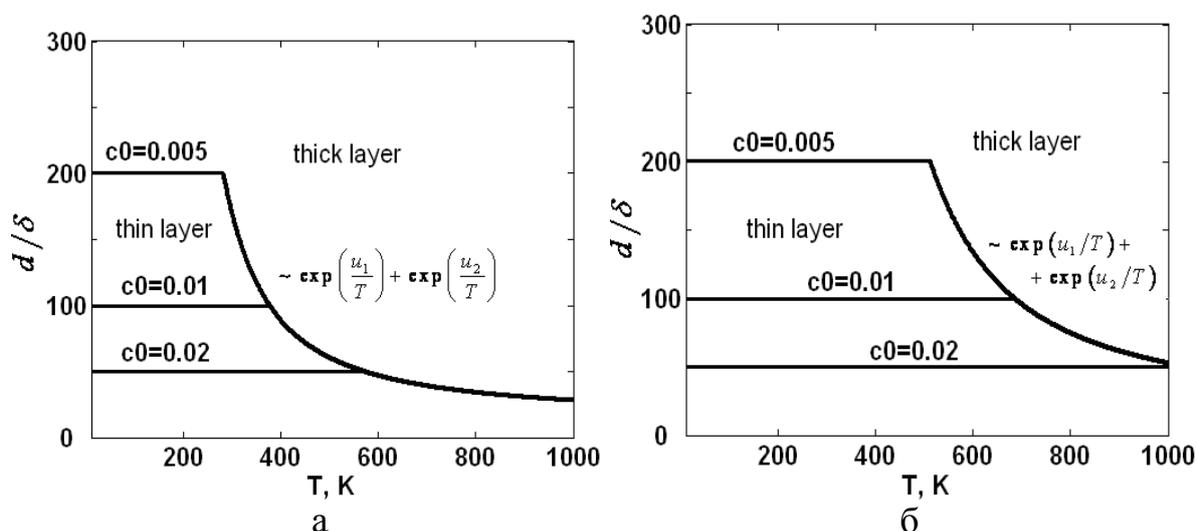


Рис. 3. Фазовые диаграммы в координатах  $d/\delta - T$  при сегрегации серебра в медной (а) и золотой (б) плёнке.

При одной и той же температуре одна и та же плёнка может быть названа тонкой или толстой в зависимости от начального содержания примеси. Чем больше примеси в плёнке, тем выше вероятность того, что

сегрегационный процесс будет протекать так же, как в полубесконечном объёме. При более низком начальном содержании примеси, диапазон температур, в котором толщина плёнки влияет на кинетику и результат сегрегации, расширяется. Из рис. 3 видно, что медная плёнка толщиной около 100 нм может быть классифицирована как тонкая плёнка при значении начальной концентрации серебра, не превышающей 0,01.

#### **4. Выводы**

В данной работе проанализированы особенности сегрегации примесей на границах тонкого слоя вещества, разделяющего два разнородных твердотельных материала, что применимо в частности, и к случаю, когда одна из границ раздела является внутренней, а другая свободной. Ввиду того, что материалы по обе стороны прослойки разные, выход примеси на границы происходит с разной скоростью, в зависимости от энергетических характеристик примеси в объеме тонкого слоя и на его границах.

Проведены оценки времен обеднения областей материала, прилегающих к сегрегационным слоям и ширины обедненной области вблизи границы материала. Определены области значений начальной концентрации примеси, коэффициентов обогащения границ и геометрических размеров слоя, при которых слой обедняется полностью или частично.

#### **Библиографический список:**

1. **Бокштейн, Б.С.** Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. – М.: Металлургия. – 1986. – 224 с.
2. **Rowlands, G.** The kinetics of surface and grain boundary segregation in binary and ternary systems / G. Rowlands, D.P. Woodruff // *Philosophical Magazine*. – 1979. – V. 40. – No. 4. – P. 459-476.
3. **Слезов, В.В.** Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор / В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин // *Физика твердого тела*. – 1995. – Т.23. – № 12. – С. 3565-3579.
4. **Фельдман, Э.П.** Формирование адсорбционной пленки примесей на границе тонкого слоя твердого раствора / Э.П. Фельдман, Т.Н. Фурсова, В.М. Юрченко // *Металлофизика*. – 1992. – Т. 14. – № 4. – С. 28-34.
5. **Лунин, Б.С.** Неупругие процессы в тонких плёнках золота и меди, нанесённых на кварцевое стекло / Б.С. Лунин // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2005. – Т. 46. – № 4. – С. 220-226.
6. **Krajnikov, A.V.** Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition / A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // *Surface Science*. – 2002. – V. 515. – P. 36-44.

7. **Zhang, J.-M.** Surface segregation of the metal impurity to the (100) surface of fcc metals / J.-M. Zhang, B. Wang and K.-W. Xu // *Pramana – Journal of Physics.* – 2007. – V. 69. – I. 4. – P. 603-616.
8. **Seah, M.P.** Surface segregation and its relation to grain boundary segregation / M.P. Seah, C. Lea // *Philosophical Magazine.* – 1975. – V. 31. – No. 3. – P. 627-645.
9. **Богатыренко, С.И.** Диффузия в нанодисперсных слоистых пленочных системах / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, А.Л. Самсоник, В.Н. Сухов // *Физика металлов и металловедение.* – 2010. – Т. 109. – № 3. – С. 276-283.

УДК 542.42: 546.792

## СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

А.П. Зажогин<sup>1</sup>, Д.С. Умрейко<sup>2</sup>, Е.В. Вилейшикова<sup>1</sup>, А.И. Комяк<sup>1</sup>, С.Д. Умрейко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет

Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4  
zajogin\_an@mail.ru

<sup>2</sup>НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,  
Республика Беларусь, 220045, Минск, ул. Курчатова, 7

**Аннотация:** Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы осаждения продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия. Показано, что при осаждении образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры шестивалентного пероксида урана. При нагревании подложки и осажденного пероксида урана при температуре 400–450°C можно получить оксид урана типа  $\beta-UO_3$ , а температурах 500–600°C - различные формы  $U_3O_8$ .

**Ключевые слова:** спектральный анализ, комплексы урана, уранилперхлорат, интенсивность полос, триоксиды урана, фотоконденсация ацетона.

Разработка технологий и исследование процессов глубокой очистки производственных и сбросных вод от органических веществ, в частности, от метанола, является актуальной задачей [1]. Так, в работе [2] приведены результаты исследования процесса глубокого каталитического окисления метанола в водных смесях с применением ураноксидных катализаторов до предельно допустимой концентрации метанола в воде водоемов (3 мг/дм<sup>3</sup>). Для этого готовили катализаторы на основе оксида алюминия с различным содержанием  $U_3O_8$ . Уникальные свойства системы U–O, многообразие валентных состояний урана в его оксидах и особенности их взаимных превращений являются весьма привлекательными для катализа. Ураноксидные катализаторы сохраняют высокую активность в присутствии примесей сернистых соединений и паров воды, обладают повышенной термической стабильностью. Анализ литературы позволяет заключить, что существует большое число химических процессов, эффективно протекающих с участием катализаторов на основе оксидов урана. Благодаря возможности синтезировать смешанные многокомпонентные ураноксидные катализаторы, они успешно применяются в промышленных процессах окисления.

Однако в большинстве случаев говорить о широком применении наночастиц соединений урана еще рано. Используемые в работе [3] коллоидные растворы наночастиц уранила являются удобными для демонстрации возможности их применения в фотополимеризации органических соединений. Однако практическое применение затруднено

из-за необходимости отделять наночастицы от раствора после окончания фотокаталитического процесса. Гораздо более перспективным представляется использование тонких слоев наночастиц, адсорбированных на каком-либо носителе [4]. В то же время авторы данного патента отмечают, что получаемые пленки не совсем качественные и распадаются на порошкообразные оксиды.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов получения оксидов урана переменной валентности на поверхности оксидированного алюминия. Для этого нами исследованы процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности при светодиодном облучении (410–450 нм) растворов  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  в ацетоне, осаждения их на пористую поверхность оксидированного алюминия с последующим преобразованием их в высокореакционные оксиды урана при нагреве до температур 400–600°C. Это позволит преодолеть некоторые недостатки, свойственные наночастицам оксидов урана, получаемых при высокой температуре, такие, например, как склонность к агломерированию [3, 5, 6].

Контроль получаемых продуктов проводился спектроскопическими методами. Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм проводилась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»), а ИК поглощения – на приборе «VERTEX70» фирмы Брукер.

Для оценки каталитической способности чистых комплексов урана в процессах фотополимеризации органических соединений нами проведены сравнительные исследования систем уранилперхлорат – ацетон с различной концентрацией их по уранилу. Установлено, что в системе уранилперхлорат – ацетон при облучении излучением мощного светодиода (максимум интенсивности полосы 430 нм, полуширина 25–30 нм) происходит полимеризация продуктов поликонденсации ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В полимере, который представляет собой очень вязкую жидкость, уран находится в виде нанокластеров соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических превращений.

Для возможности практического использования образующихся соединений урана в качестве катализаторов нами проведено осаждение полученных продуктов фотоконденсации ацетона и комплексов урана на поверхность оксидированного алюминия с помощью перекиси водорода. На рис. 1 приведены спектры ИК поглощения продуктов фотополимеризации, осажденных на поверхности оксидированного алюминия. Образовавшийся на пористой поверхности соединения урана практически нерастворимы в воде и ряде органических растворов (ацетон, спирт).

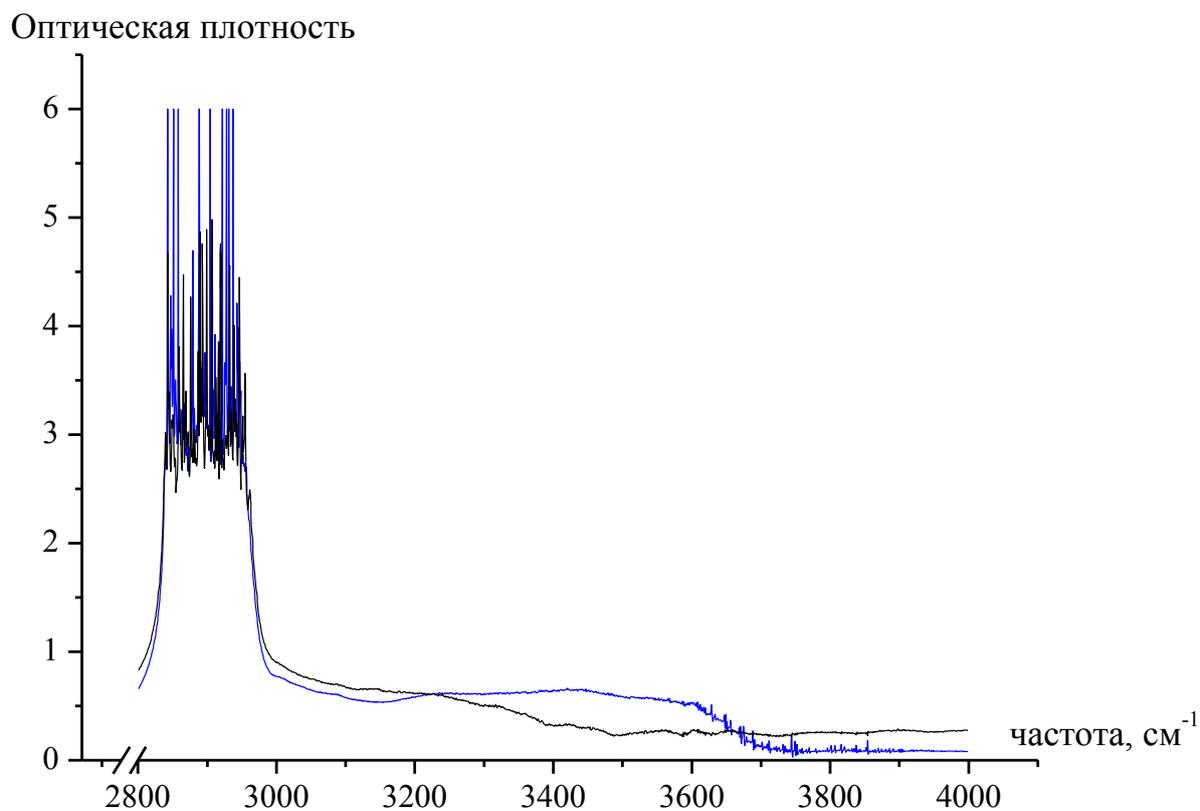
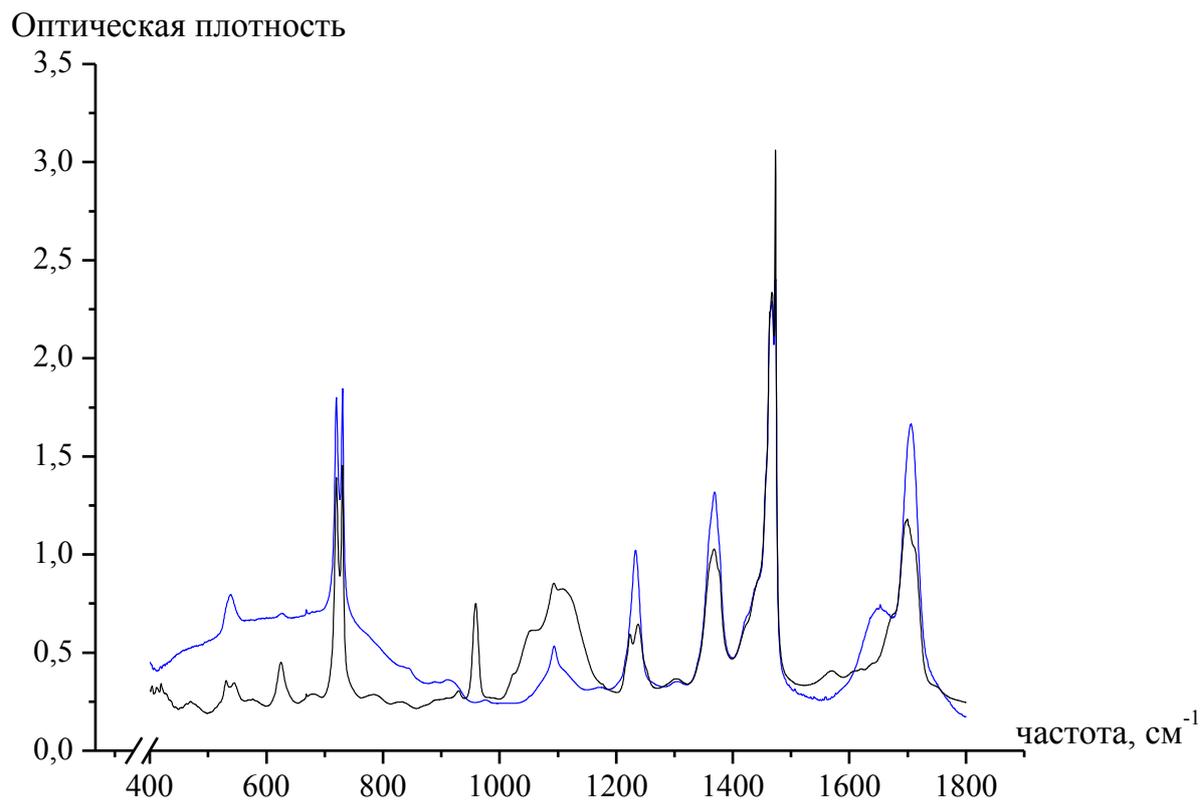


Рис. 1. Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат – ацетон: исходный раствор (черная кривая); осадженный на оксидированный алюминий (синяя кривая).

При взаимодействии с перекисью водорода интенсивность полос принадлежащих комплексам четырех- и пятивалентного урана резко уменьшается, также уменьшается интенсивность и полосы с частотой  $956\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая комплексам уранила.

О присутствии воды в образовавшихся продуктах реакции свидетельствует появление в спектре широкой полосы при  $3400\text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний воды и полосы поглощения деформационных колебаний при  $1640\text{ см}^{-1}$  адсорбированных молекул воды, ранее отсутствующих в исходных продуктах [7, 8].

Для получения оксидов урана в порах оксидированного алюминия использован метод прокаливания пероксида урана  $UO_4 \cdot 2H_2O$  осажденного на поверхность [5, 6]. При прокаливании образуется продукт, не содержащий нелетучих компонентов, кроме урана. При температуре около  $400^\circ\text{C}$  разложение пероксида на воздухе протекает по реакции с образованием триоксида урана  $\beta-UO_3$  модификации. Повышение температуры от  $400$  до  $600^\circ\text{C}$  приводит к разложению пероксида урана или полученного из него триоксида урана до закиси-окиси урана. Удельная поверхность обоих видов катализаторов уменьшается с увеличением температуры прокаливания. Удельная поверхность образцов, полученных осаждением, выше, чем у образцов, полученных термическим разложением. Там же отмечается, что степень превращения бутана на катализаторах обоих типов снижается с увеличением температуры прокаливания образцов. Проведенное авторами сравнение двух типов образцов показало, что оксиды урана, полученные методом осаждения, более активны, чем оксиды урана, полученные термическим разложением нитрата уранила. Эти данные, как и в случае реакции температурно-программируемого восстановления водородом, демонстрируют прямую зависимость активности от удельной поверхности полученных оксидов [6].

Нами для получения триоксида урана  $\beta-UO_3$  прокалка оксидированного алюминия проводилась при температуре процесса  $400-450^\circ\text{C}$ . Для получения  $U_3O_8$  можно использовать температуры  $500-600^\circ\text{C}$ , что ниже температуры плавления алюминия ( $T_{\text{melt}} = 660^\circ\text{C}$ ).

В связи с тем фактом, что получаемые продукты адсорбированы на поверхности пор оксидированного алюминия, не удастся применить вышеприведенные прямые оптические методы определения оксидов урана. Для полуколичественной оценки содержания урана в порах использовался метод лазерной атомно – эмиссионной спектроскопии со сдвоенными лазерными импульсами.

Для проведения экспериментов кусочек беззольного фильтра диаметром  $10\text{ мм}$  наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем

на поверхность фильтра наносилось по 10 мкл водных растворов содержащих различные количеством уранилнитрата (5%, 0,5%,  $5 \cdot 10^{-2}$  % и  $5 \cdot 10^{-3}$  % и т.д. по урану). Все образцы помещались в герметичные стеклянные контейнеры, в которых и проводился анализ. На рис. 2 приведен градуировочный график для определения концентрации урана по одной из наиболее интенсивных в спектрах ионной линии УП ( $\lambda = 385,958$  нм). Для измерений использованы следующие параметры лазерных импульсов: интервал между импульсами 6 мкс, энергия импульсов 67 мДж. Используются суммарные результаты по пяти точкам.

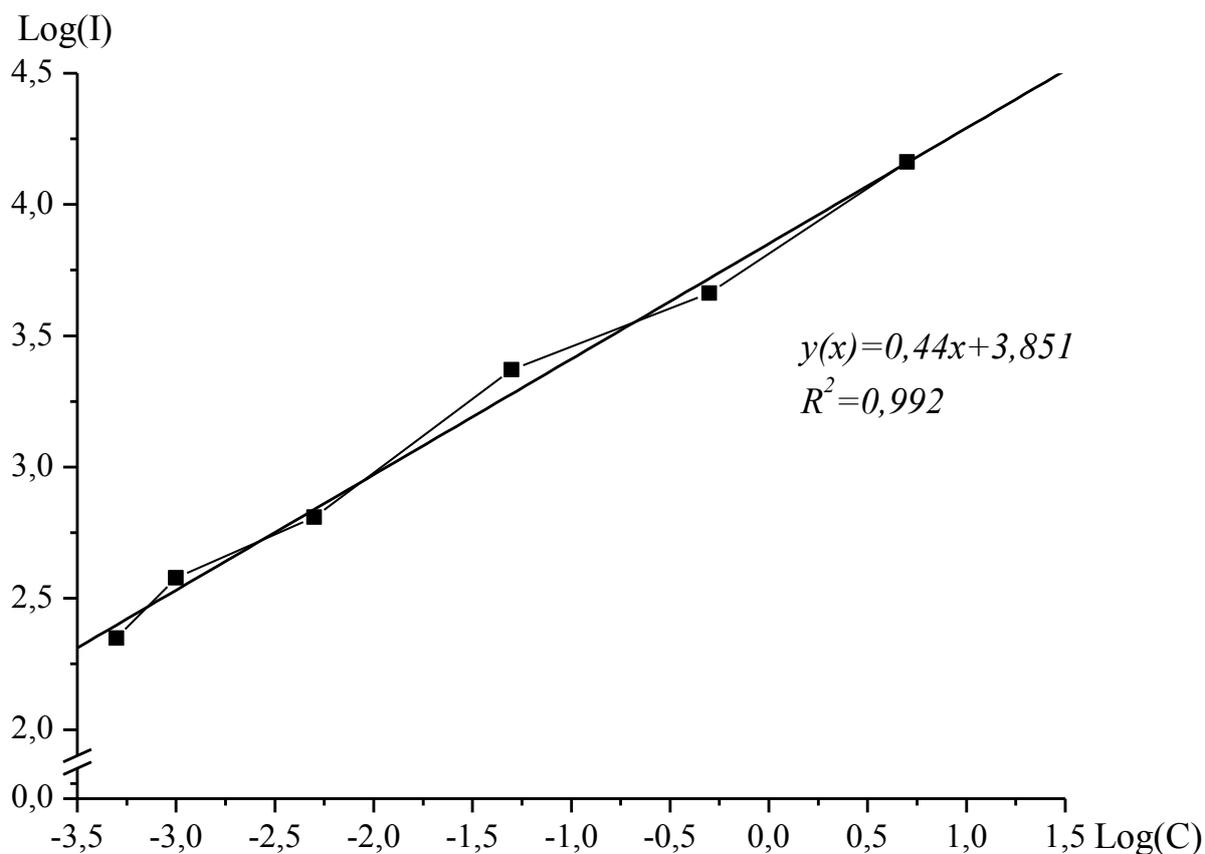


Рис. 2. Градуировочный график для определения урана в растворах ( $y(x)$  – линейная аппроксимация,  $R^2$  – коэффициент детерминации).

Как видно из этих данных предлагаемая методика позволяет определять содержание урана в высушенных растворах при довольно низких концентрациях его. Для повышения чувствительности можно суммировать результаты по большему количеству точек.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

При воздействии излучения мощных светодиодов на системы уранилперхлорат – ацетон с различной концентрацией уранила в системе

уранилперхлорат – ацетон при оптическом облучении происходит фотоконденсация ацетона, а затем и полимеризация продуктов конденсации, а катализатором процесса являются возбуждённые комплексы уранила. В продуктах конденсации нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана формируются вследствие фотохимических преобразований. При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористой поверхности оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры преимущественно шестивалентного пероксида урана. При нагревании алюминиевой подложки и прокаливании осажденного пероксида урана при температуре 400–450°C можно получить триоксиды урана, а при более высоких температурах 500–600°C – различные формы  $U_3O_8$ .

### **Библиографический список:**

1. **Бренчугина, М.В.** Перспективы использования ураноксидных катализаторов в процессах очистки производственных вод от метанола / М.В. Бренчугина, А.С. Буйновский // Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности». Томск, (21-24 ноября 2011 года). – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С.75-76.
2. **Gordeeva, L.G.** Preparation and study of porous uranium oxides as supports for new catalysts of steam reforming of methane / L.G. Gordeeva, Yu.I. Aristov, E.M. Moroz, N.A. Rudina, V.I. Zaikovskii, Yu.Yu. Tanashev, V.N. Parmon. // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – V. 218. – I. 2. – P. 202-209.
3. **Hutchings, G. J.** Designing oxidation catalysts / G.J. Hutchings, S.H. Taylor. // Catalysis. Today. – 1999. – V. 49. – I. 1-3. – P. 105-113.
4. **Пат. 2019514 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C01G43/01** Способ получения оксида урана / Леонов М.Р., Багров А.М., заявитель и патентообладатель НИИ химии при Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского. – № 4952890/26, заявл. 28.05.1991; опубл. 15.09.1994.
5. **Исмагилов, З. Р.** Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана / З. Р. Исмагилов, С. В. Кунцевич, В.В. Кузнецов и др. // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 544-553.
6. **Исмагилов, З.Р.** Катализаторы, содержащие соединения обеднённого урана / З. Р. Исмагилов, С. В. Кунцевич // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – С. 445-469.
7. **Bastians, S.** Raspite and studtite: Raman spectra of two unique minerals / S. Bastians, G. Crump, W.P. Griffith, R. Withnall // Journal of Raman Spectroscopy. – 2004. – V. 35. – I. 89. – P. 726-731.
8. **Литтл, Л.** Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. – М.: Мир, 1969. – 514 с.

УДК 661.225.3

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДОВ**

Р.М. Зайнитдинова<sup>1</sup>, А.Н. Хусаинов<sup>2</sup>, Л.Р. Зарипова<sup>1</sup>, И.А. Массалимов<sup>1,2</sup>, А.Г. Мустафин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет,

450074, Башкортостан, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

<sup>2</sup>Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов  
роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук

Республики Башкортостан

450029, Башкортостан, Уфа, ул. Ульяновых, 65

nitig@anrb.ru

**Аннотация:** Изучен процесс образования наночастиц серы, полученных путем смешивания полисульфидов с растворами органических и неорганических кислот. Выявлено существенное ускорение роста растений при введении наночастиц серы в композиции со спиртами и гликолями, определены оптимальные концентрации препаратов, обеспечивающие максимальный рост побегов до 58% в течение 3-х дней вегетации.

**Ключевые слова:** сера, полисульфиды, наночастицы, биологическая активность.

Ценные свойства серы широко используются на протяжении многих лет в медицине, сельском хозяйстве, химической промышленности для получения серной кислоты и серосодержащих солей, для вулканизации резины и др. Чрезвычайно высокая активность серы в качестве фунгицида и акарицида и ее экологическая безопасность, стали причиной появления большого количества работ, направленных на практическое применение серы в виде препаративных форм, предназначенных для обработки растений [1]. Так как эффективность использования препаратов зависит от дисперсности серы, основное внимание в этих работах уделялось методам получения высокодисперсной серы.

В связи с актуальностью проблемы применения наночастиц серы в различных областях, предложен метод получения наночастиц серы из полисульфидных растворов. Который является более технологичным и дешевым по сравнению с другими способами получения наночастиц серы и может быть использован для утилизации отходов серы в высоко технологический продукт.

Полисульфидный раствор был изготовлен посредством термохимической реакции, описанной в [2]. В результате был получен прозрачный водный раствор вишневого цвета, который для получения частиц серы смешивали с растворами органических и неорганических кислот. Для этой цели в полисульфидный раствор при постоянном перемешивании постепенно добавляли раствор кислоты. При этом раствор терял прозрачность, так как образовывалась дисперсия частиц серы. Наряду с частицами серы в растворе находились и растворенные в воде

соли щелочных и щелочноземельных металлов, которые удалялись путем промывания водой дисперсии серы на фильтре. Затем промытый порошок был высушен при комнатной температуре.

При выделении серы были использованы неорганические (азотная, соляная) и органические (муравьиная, лимонная) 20% кислоты. Из рис. 1 видно, что распределение частиц лежит в пределах от 10 до 80 нм. Наилучшие результаты получаются при использовании неорганических кислот. В этом случае мы получаем практически совпадающие распределения частиц серы по размерам, максимальный размер которых не превышает 64 нм, а максимум кривой распределения расположен в точке 23 нм. В случае использования органических кислот, мы получаем распределения частиц по размерам в пределах 80 нм и максимумами в районе от 23 нм до 28 нм. Следует отметить, что при использовании кислот с концентрациями превышающих 20% приводило к ухудшению результатов.

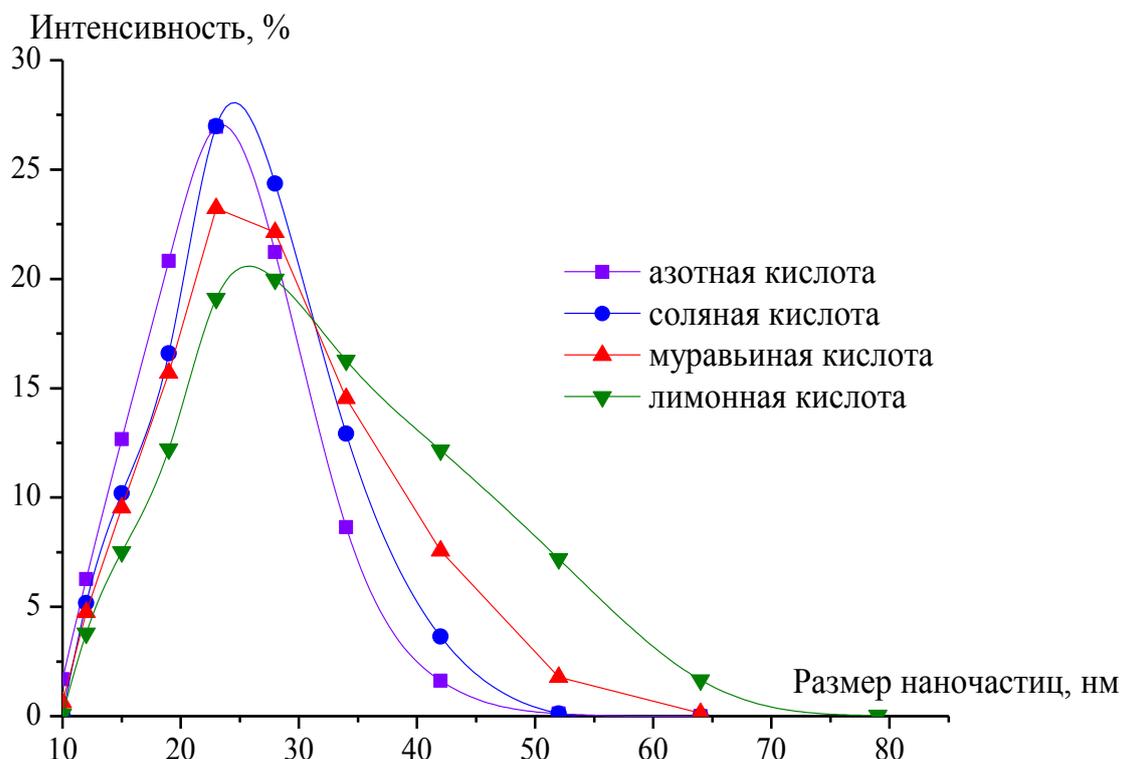


Рис. 1. Распределения частиц серы по размерам для неорганических и органических 20% кислот.

Так как сера является гидрофобным веществом перед проведением измерений на лазерном анализаторе она смачивалась спиртами, на рис. 1 приведены графики с использованием изопропилового спирта. Была также изучена зависимость распределения частиц серы по размерам для четырех различных спиртов: изопропилового, пропилового, этилового и

метилового (см. рис. 2). Наилучшие результаты были получены с применением пропилового и изопрпилового спиртов, максимум распределения которых лежал в точке 23 нм, а максимальное значение размера частиц не превышало 64 нм. Наихудшие результаты были получены в случае этилового спирта, максимум распределения которого лежал в точке 64 нм, а максимальное значение размера частиц - в районе 179 нм. Результаты, приведенные на рис. 2 указывают на то, что молекулы изопрпилового и пропилового спиртов стабилизируют дисперсию частиц серы в воде в виде более мелких частиц по сравнению с этиловым и метиловым спиртами.

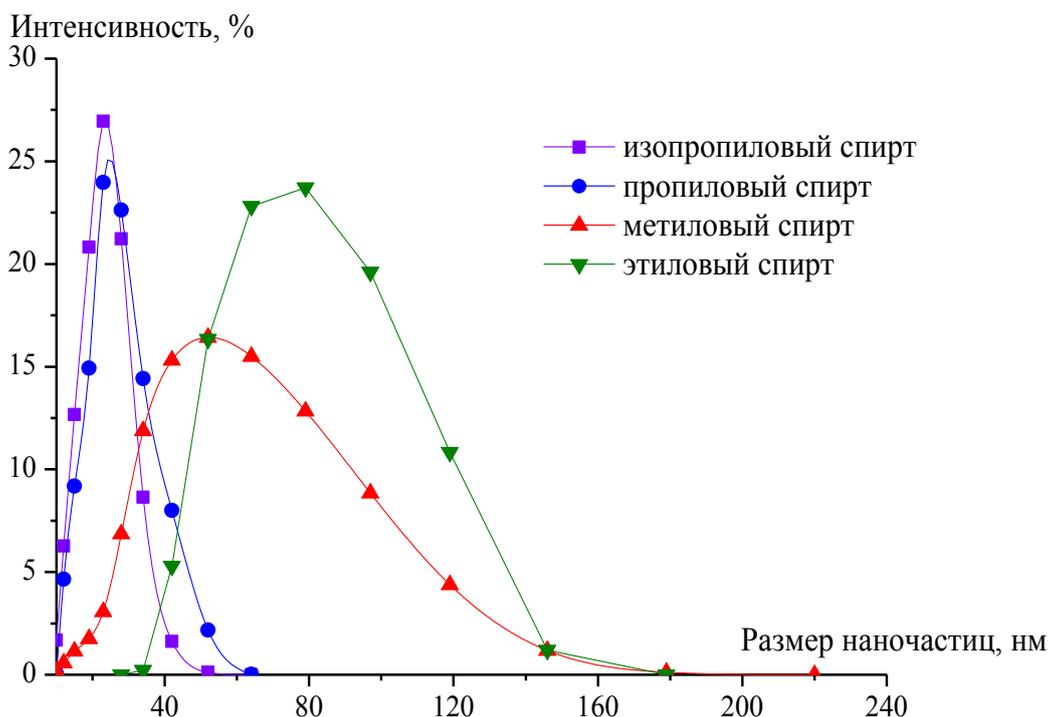


Рис. 2. Зависимость распределения частиц серы по размерам от вида спирта, использованного для смачивания порошка серы перед введением его в заполненную водой кювету анализатора.

Таким образом, результаты исследований показывают, что для выделения частиц серы в диапазоне меньшем, чем 64 нм можно использовать как органические, так и неорганические кислоты. Выявлено, что конечное распределение частиц серы зависит от концентрации использованной кислоты – увеличение концентрации свыше 20% приводит к увеличению размеров частиц. Установлено также, что распределение частиц серы в водной среде также зависит от того каким спиртом смочен порошок перед введением его в водную среду. Можно также отметить, что влияние на размер частиц серы в дисперсии природы спирта при выделении неорганическими кислотами существенно меньше, чем при использовании органических кислот (см. рис. 1).

Далее мы определяли биологическую активность дисперсии серы полученной при помощи 20% -ной лимонной кислоты при обработке зерен пшеницы сорта «Жница» с добавками различного количества этилового спирта. Было найдено, что максимальный прирост дает концентрация серы равная  $0,00125 \text{ г/см}^3$ . Добавки спирта в концентрации  $0,005 \text{ г/см}^3$  дало увеличение побегов на 41%, а корешков на 21%. Максимальный эффект был достигнут при использовании концентрации спирта  $0,0125 \text{ г/см}^3$ . Причем, максимальный эффект увеличения длины побега равнялся 58%, корня – 34%. Увеличение концентрации спирта свыше  $0,005 \text{ г/см}^3$  приводило к подавлению роста и побегов и корней (см. рис. 3). Следует также отметить, что применение микронной серы, полученной измельчением в мельнице (размеры частиц лежали в диапазоне от 1 до 49 мкм) не показало биологическую активность в данном эксперименте. Малые концентрации микронной дисперсии не меняли активность, а более высокие подавляли рост.

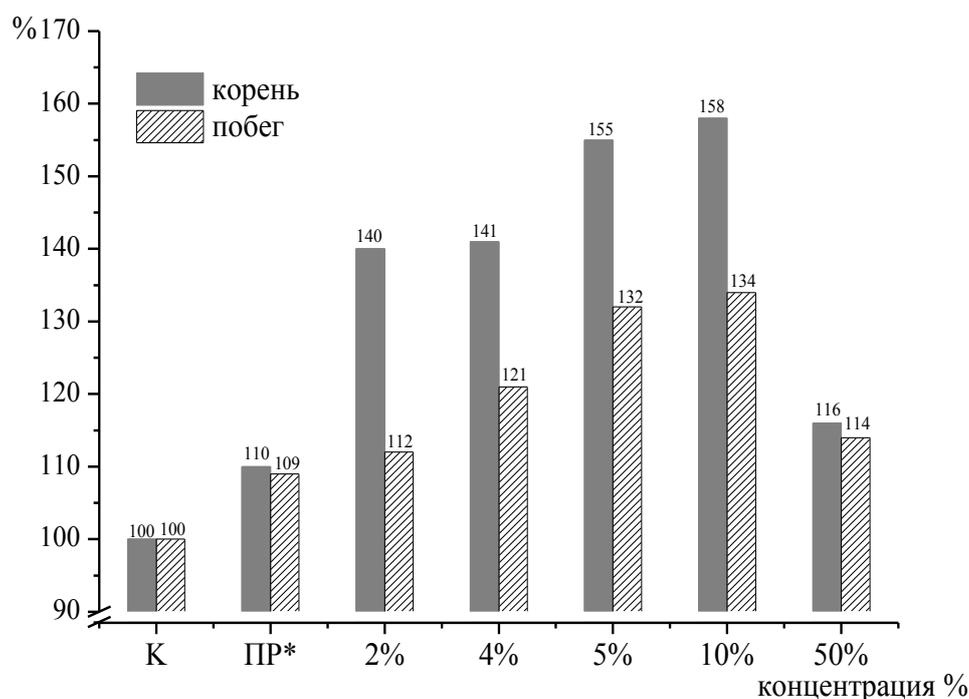


Рис. 3. Зависимость длины побегов и корешков от концентрации этилового спирта в дисперсии серы. \*ПР – полисульфидный раствор без добавок.

Также изучено влияние на проростки пшеницы добавок этиленгликоля (ЭГ) и диэтиленгликоля (ДЭГ), взятых в разных концентрациях (см. рис. 4 а и 4 б).

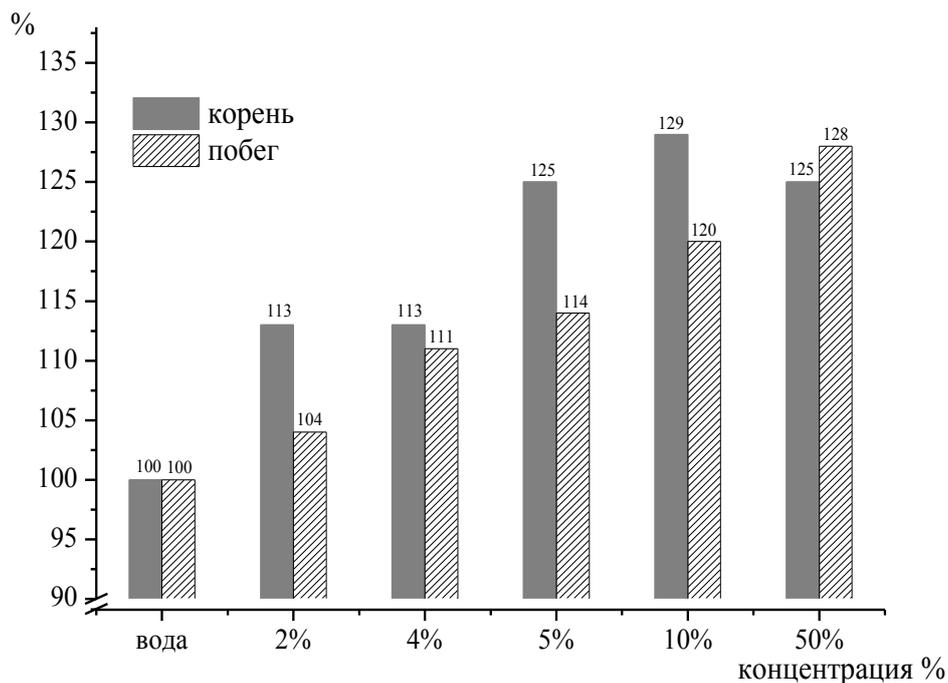


Рис. 4 а. Зависимость длины побегов и корешков от концентрации и природы химических добавок в дисперсии серы с добавками диэтиленгликоля.

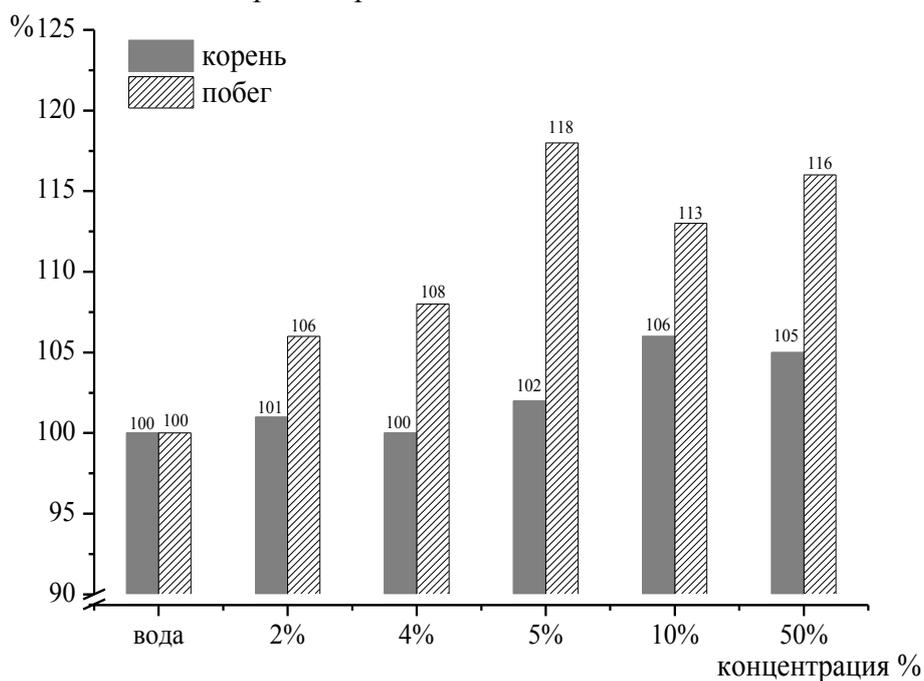


Рис. 4 б. Зависимость длины побегов и корешков от концентрации и природы химических добавок в дисперсии серы с добавками этиленгликоля.

Установлено, что максимальным стимулирующим эффектом обладает смесь диэтиленгликоля с дисперсией наночастиц серы, позволившая довести увеличение длины ростков и корешков в среднем на 15–30%. Наилучшие результаты дают такие концентрации

диэтиленгликоля, как 10% и 50%. Эти концентрации увеличивают длину проростка на 16%.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. С использованием метода кислотного разложения полисульфидного раствора можно получить наночастицы серы без применения метода микроэмульсий. Причем, размеры частиц серы зависят от вида и концентрации использованных кислот и спиртов. В результате наблюдений установлено, что простейший способ получения и наблюдения наименьших размеров частиц серы в водной среде реализуются при смешивании полисульфидного раствора с неорганическими кислотами концентрации не более 20% и использовании пропилового или изопропилового спирта. Установлено, что применение полученного порошка серы с добавками гликолей при проращивании зерен пшеницы позволяет существенно увеличить рост побегов и корешков. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении препаративных форм на основе наночастиц серы с высокой биологической активностью для применения в качестве эффективных регуляторов роста растений на ранней стадии вегетации.

#### **Библиографический список:**

1. **Kutney, G.** Sulfur: History, Technology, Applications & Industry: First Edition / G. Kutney. – Toronto: ChemTec Publishing, 2007. – 260 p.
2. **Массалимов, И.А.** Применение полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов для получения высокодисперсной серы / И.А. Массалимов, М.С. Киреева, И.Н. Вихарева // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 2. – С. 195-199.

УДК 535.37

## НАНОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ РЗЭ

М.Г. Зуев<sup>1,3</sup>, С.Ю. Соковнин<sup>2,3</sup>, В.Г. Ильвес<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

zuev@ihim.uran.ru, sokovnin@ier.uran.ru

**Аннотация:** Получены люминофоры  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  в виде микро- и нанопорошков (НП). Установлено, что при переходе от микро- к НП происходит модификация колебательного спектра нанообразцов: обедняется плотность колебательных состояний. Увеличивается ширина запрещенной зоны силикатов при переходе от микро- к наносостоянию. В спектре свечения нанолюминофоров происходит уширение линий люминесценции и изменение их интенсивности.

**Ключевые слова:** *наноаморфный люминофор, электронный пучок, спектрально-люминесцентные свойства.*

Известны различные методы получения нанопорошков. Существует способ получения НП, включающий испарение мишени электронным пучком, конденсацию паров материала в камере испарения и осаждение НП, отличающийся тем, что испарение мишени осуществляют импульсным электронным пучком с энергией не более 100 кэВ, длительностью импульсов от 20 до 300 мкс, плотностью энергии не менее 1 МДж/см<sup>2</sup>, который на пути к мишени проводят через систему создания перепада давления газа, с помощью которой в камере испарения создают давление газа в диапазоне 1–20 Па для охлаждения частиц, осаждение которых производят на охлаждаемый вращающийся диск [1]. Известен также метод получения нанопорошка путем испарения электронным пучком (ИЭП) в различных газовых средах [2]. Этими методами получают нанопорошки простых оксидов:  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Gd_2O_3$  и др.

Радиационные методы получения НП сложных оксидов не разработаны. Для получения наносиликатов вначале синтезировали соединение:  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  со структурой оксиапатита (пространственная группа  $P6_3/m$ ,  $Z=1$ ) методами керамической технологии и золь-гель способом. На рис. 1, а представлена характерная дифрактограмма исходного микропорошка этого соединения. Параметры решетки  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  параметры  $a=9,3849\text{Å}$ ,  $c=7,002\text{Å}$ ,  $V=526,116\text{Å}^3$ .

Методом горячего прессования были получены мишени в виде таблеток. Мишени были отожжены при 1400°C в течение 40 ч. Диаметр мишени равен 3,2 мм, высота – 8–10 мм. Мишень светло-голубого цвета. Мишень установлена в графитовый брусок. НП получали испарением

керамических мишеней на воздухе с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2. Напряжение – 40 кВ, частота – 100 Гц, ток пучка – 0,5–0,6 А. Время эксперимента – 60 мин. Площадь сканирования пучка по неподвижной мишени составляла 2 см<sup>2</sup>. Осаждение НП из мишени производили на стекло. На рис. 1 б представлена характерная дифрактограмма НП. Видно, что образец аморфный. Порошки имели белый цвет. Удельная поверхность исходного микронного порошка  $S_{sp}$  составляла 0,51 м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц НП определяли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЕТ). Значение БЕТ поверхности нанопорошка  $S_{sp} = 191,61$  м<sup>2</sup>/г. Плотность  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  равна  $\sim 5$  г/см<sup>3</sup>. По данным микроскопии образцы НП аморфные (микроскоп JEOL JEM 2100). После обжига НП при 1200°C, судя по дифрактограмме (рис. 1 б), НП переходит в кристаллическое состояние со структурой оксиапатита.

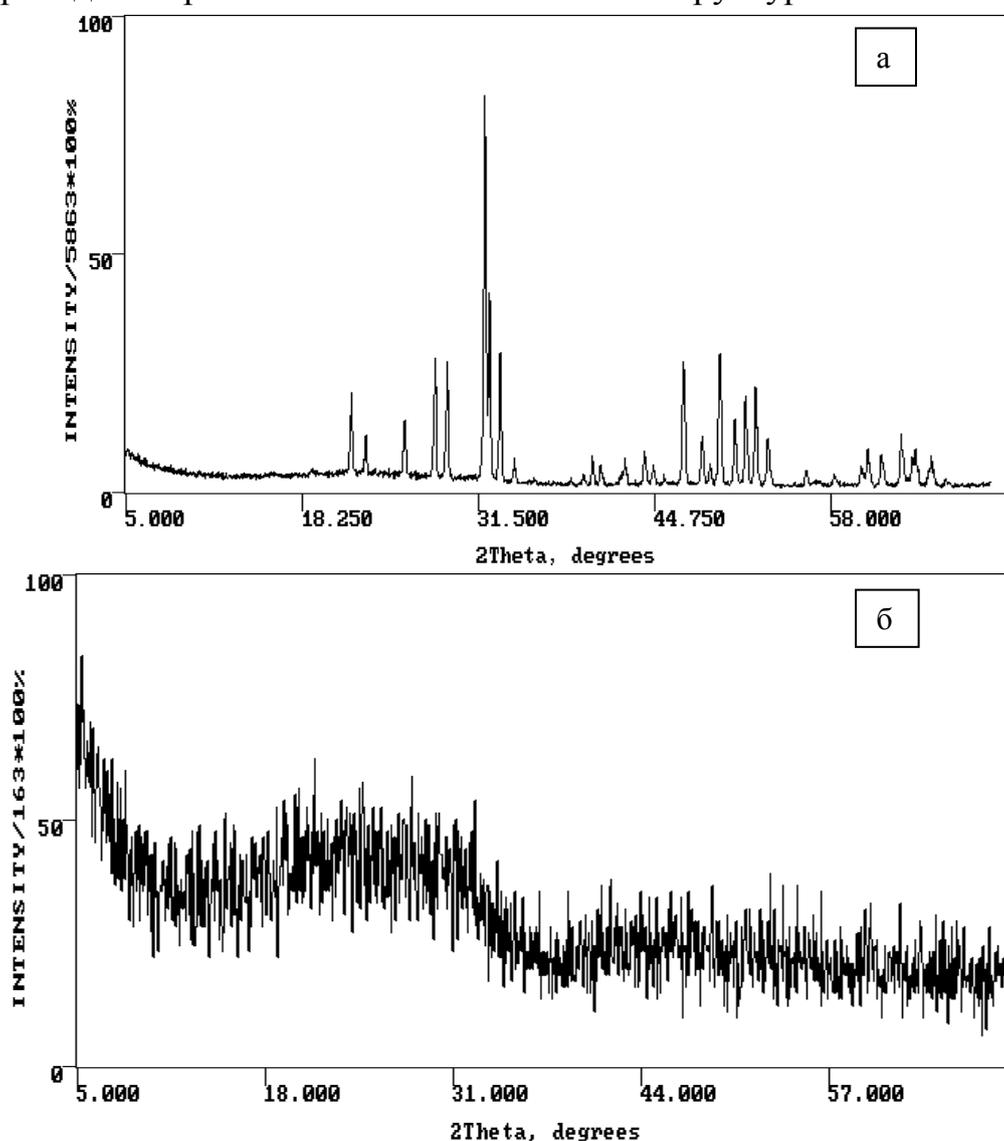


Рис. 1. Дифрактограмма исходного микропорошка оксиапатита (а) и нанопорошка (б).

Электронная микроскопия НП  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  (см. рис. 2) с помощью просвечивающего микроскопа (ТЕМ) показала, что наночастицы порошка достаточно сильно агломерированы (рис. 2 а), имеют неправильную форму с тенденцией к образованию квазисферических частиц и соединены между собой перешейками произвольной длины и формы (рис. 2 б).

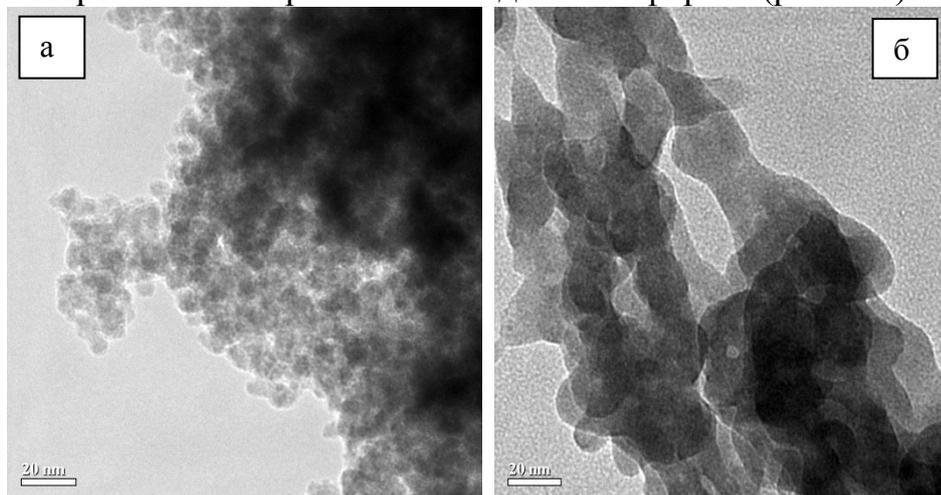


Рис. 2. а) типичный агломерат из квазисферических наночастиц  $Sr_2Y_8(SiO_4)O_{26}:Eu$ ; б) ТЕМ снимок перешеек (спаек) между квазисферическими частицами  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ .

Данные электронографии и ТЕМ HR снимки (рис. 3) показали, что НП  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  состоит исключительно из аморфных частиц. Преимущественный размер частиц  $\sim 15$  нм.

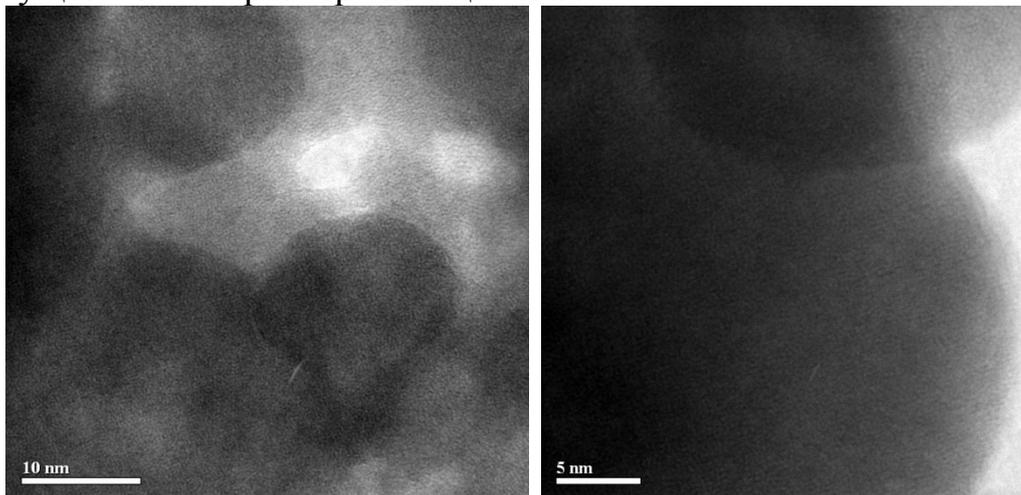


Рис. 3. а) ТЕМ HR изображение (шкала 10 нм) участка агрегата из наночастиц  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  квазисферической формы; б) ТЕМ HR изображение (шкала 5 нм) аморфных наночастиц  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ .

В рассматриваемых кристаллах апатита site-симметрия атомов  $Y(Gd)-4f$ ,  $Sr-4f$ ,  $Y(Gd)-6h$ ,  $Si-6h$ ,  $O-6h$ ,  $O-12i$ ,  $O-2a$ ;  $Z=1$ . Европий, замещая атомы иттрия, может также занимать позиции  $4f$  и  $6f$ . Для уточнения энергетической структуры оптических центров люминесценции рассмотрим динамику кристаллической решетки кристаллофосфоров. Вначале проведем фактор-групповой анализ колебаний идеальных кристаллов апатита. В результате анализа получим следующее представление для оптических колебаний силиката:

$$\Gamma = 10A_g(R) + 20E_{1g}(R) + 22E_{2g}(R) + 10A_u(IR) + 20E_{1u}(IR)$$

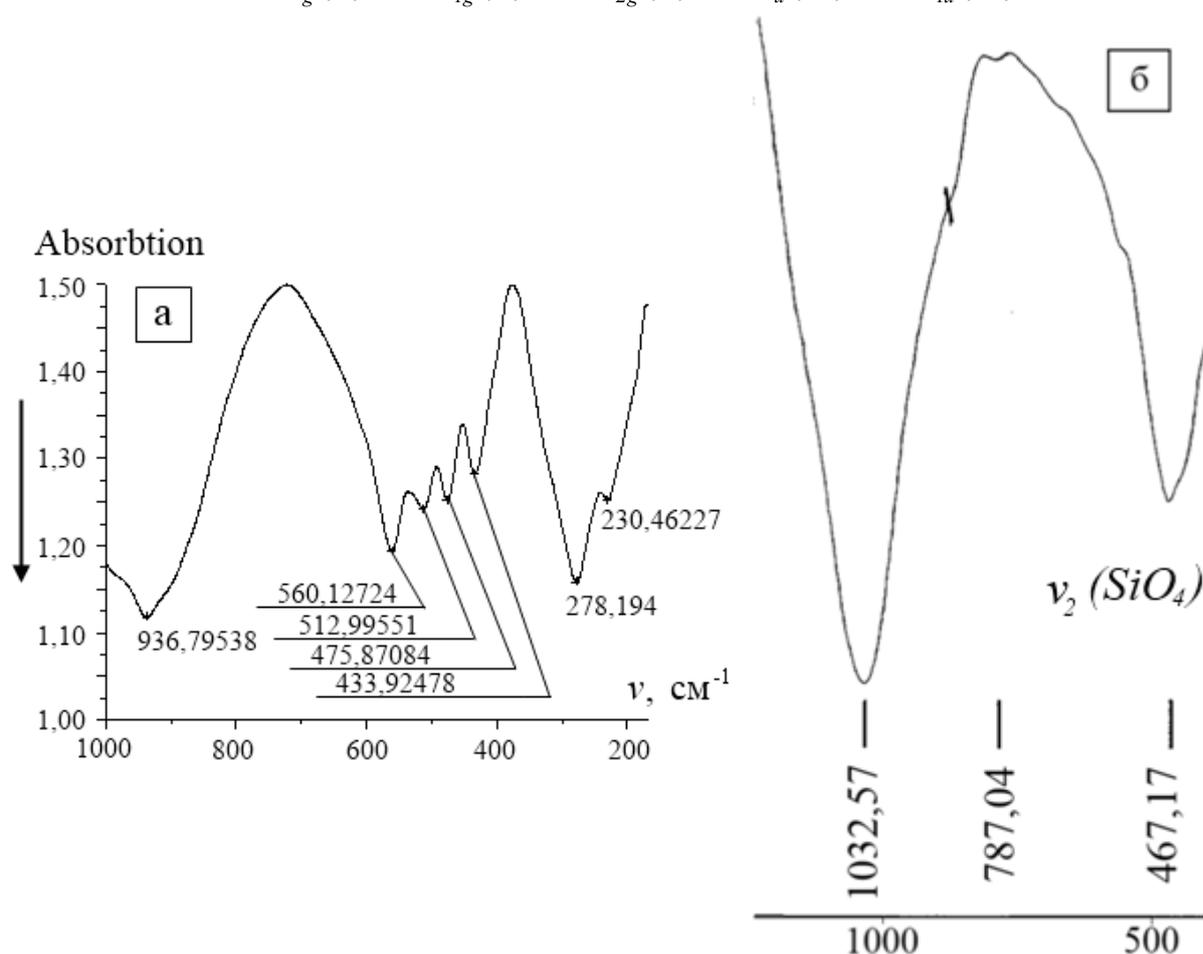
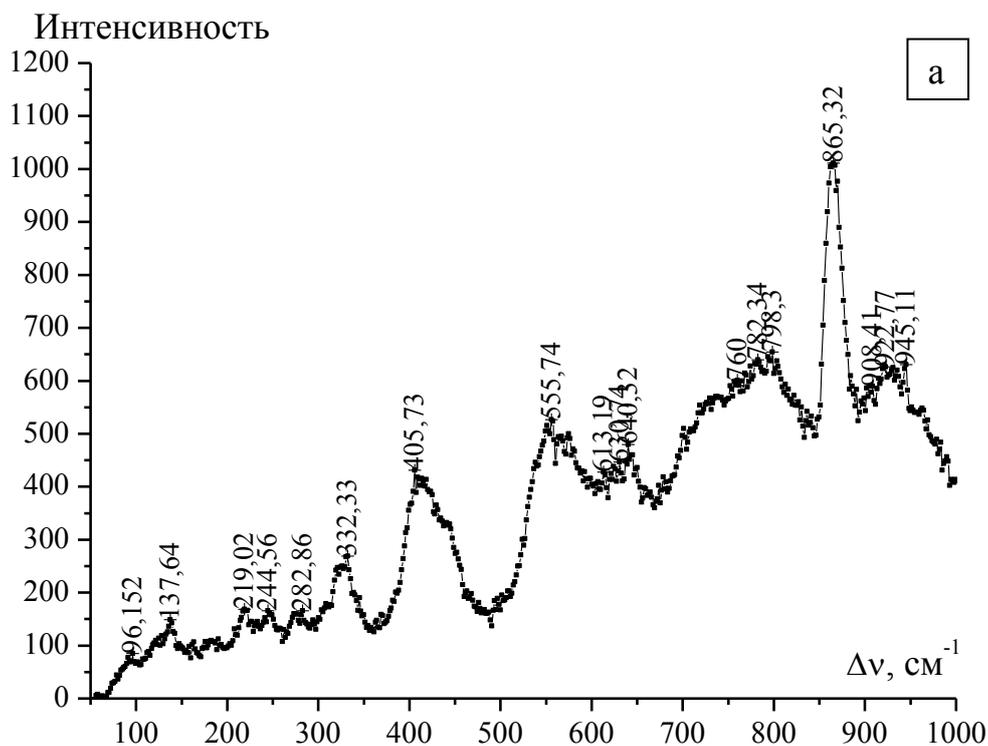


Рис. 4. ИК спектры  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ : а – микропорошок, б – НП.

Итак, в спектрах КР следует ожидать 52 линии, а в спектрах ИК – 30 полос. Колебательный спектр реальных кристаллов, содержащих примесь европия, а также НП, может отличаться от спектра идеальных кристаллов. Это отличие может быть обусловлено наличием дефектов кристаллической решетки. Колебания тетраэдра  $SiO_4$  в апатите могут влиять на люминесцентные характеристики оптических центров. Ионы европия, замещающие ионы иттрия (гадолиния), находятся в кристаллической решетке вблизи тетраэдров  $SiO_4$ . Поэтому можно ожидать влияние европия

на колебания  $SiO_4$ . Кроме того, может происходить изменение частот колебаний  $SiO_4$  при переходе от микропорошка к НП. На рис. 4 представлен ИК спектры микро – (а) и НП (б)  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ . При сравнении частот колебаний  $SiO_4$  этих соединений можно заметить, что в спектре НП отсутствуют частоты  $\nu_3$  ( $\sim 937\text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_3$  ( $\sim 561\text{ см}^{-1}$ ). В микропорошках эти частоты имеются. Таким образом, происходит модификация колебательного спектра НП оксисиликата: обедняется плотность колебательных состояний. Это может отразиться на электрон-фононном взаимодействии примесных РЗ-ионов (в частности, европия).

На рис. 5 а изображен КР-спектр микропорошка  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ . Интенсивная линия при  $865\text{ см}^{-1}$  относится к частоте  $\nu_3$  колебаний тетраэдра  $SiO_4$ . В КР-спектре НП  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ , в отличие от микропорошка, частота  $\nu_3$  колебаний тетраэдра  $SiO_4$  подавлена (рис. 4 б)



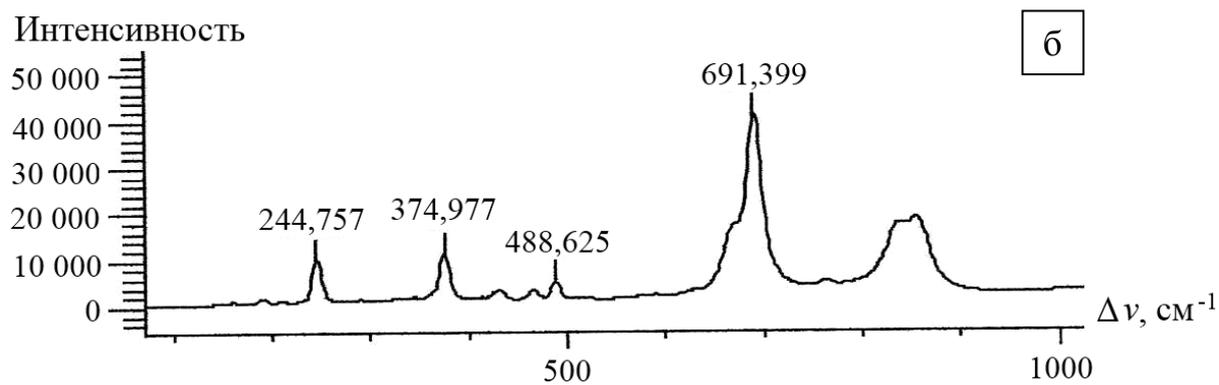
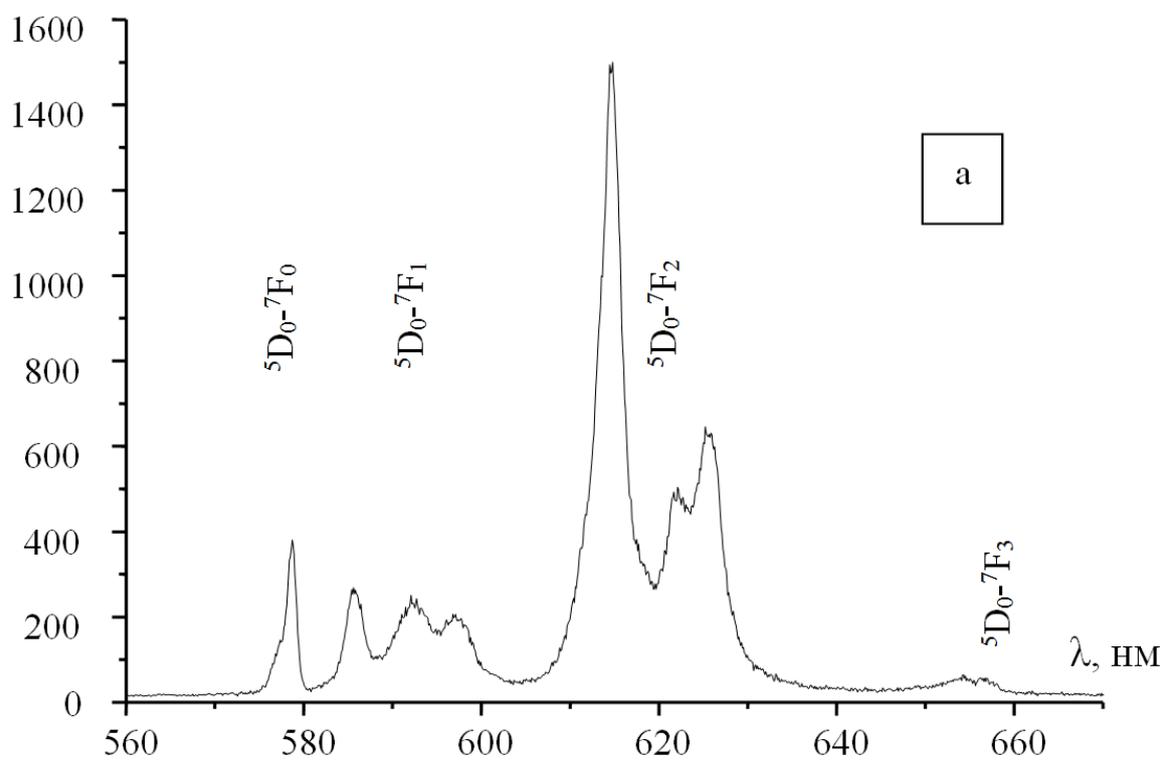


Рис. 5. КР-спектры  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ : а – микропорошок, б – НП.

I, у.е.



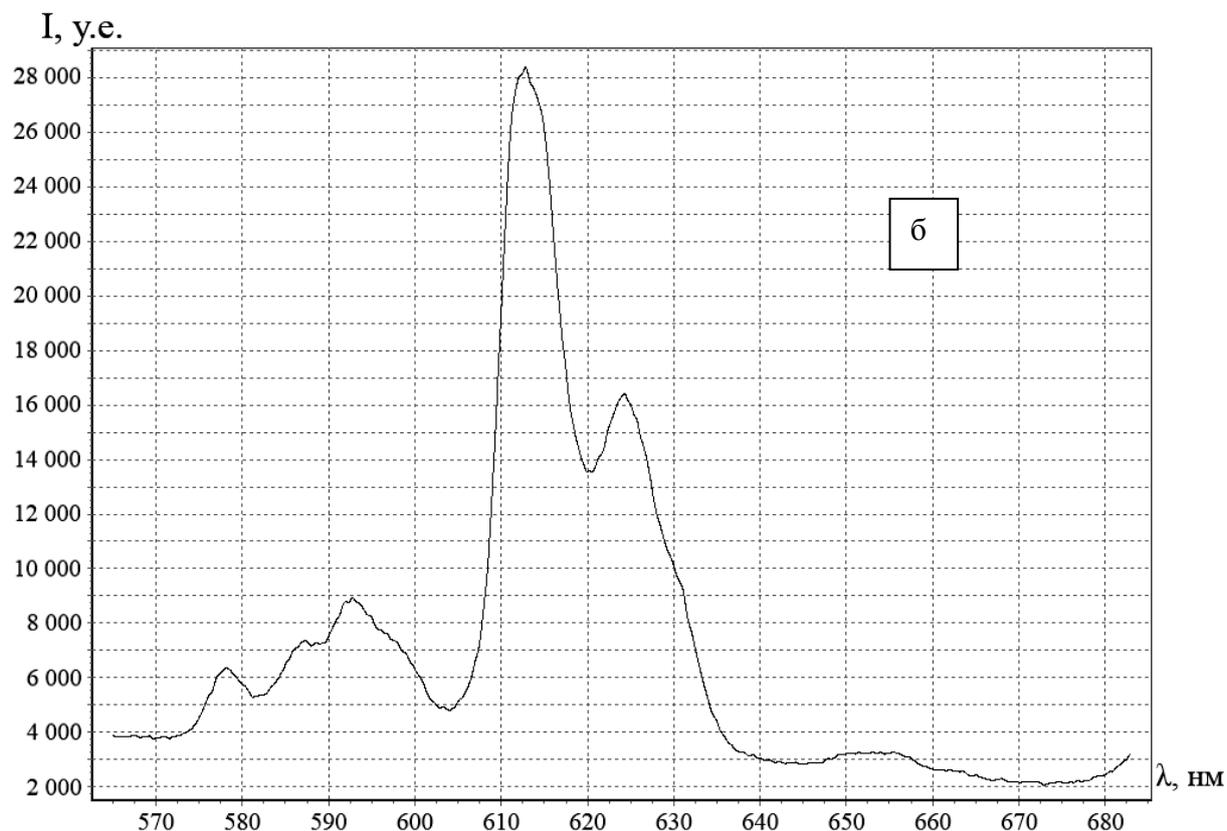


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$ : а – микропорошок, б – НП.

Рассмотрим спектрально-люминесцентные характеристики образцов в микро- и наносостоянии. В люминофорах  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  с микронным размером частиц обнаружена интенсивная фотолюминесценция ионов  $Eu^{3+}$ . В этих объектах образуются также ионы  $Eu^{2+}$ . При этом в решетке кристаллов образуются кислородные вакансии. В спектрах возбуждения люминесценции ионов европия обнаружены пики поглощения, обусловленные вакансиями. При увеличении длины волны детектирования сигналов люминесценции максимумы пиков смещаются в длинноволновую область спектра в диапазонах длин волн  $\lambda_{ex} \sim 395-500$  и  $323-370$  нм.

Таким образом, обнаружен новый канал безызлучательной передачи энергии от вакансий примесным атомам европия [3,4]. На рис. 6. изображены спектры фотолюминесценции микрокристаллов  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  и НП при возбуждении светом в интервале  $\Delta\lambda_{ex} = 250-290$  нм. Полоса перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  неоднородно уширена. Разложение ее на гауссовские компоненты позволяет выделить две полосы с максимумами при 577 и 581 нм. Эти полосы подтверждают существование двух оптических центров, сформированных  $Eu^{3+}$ . Расщепление уровня  ${}^7F_1$  на три уровня подтверждает, что симметрия

кристаллического поля лигандов, формирующих оптические центры ниже тригональной. Таким образом, данный спектр является суммарным спектром люминесценции двух центров. Следует, однако, отметить, что в целом спектры люминесценции этих двух оптических центров не сильно отличаются друг от друга.

Следовательно, микроструктура кристаллического поля в системе «ион  $Eu^{3+}$  + лиганды» также близка для этих центров. Поэтому можно предполагать, что ион  $Eu^{3+}$  при введении его в позиции  $4f$  и  $6f$  несколько меняет положения лигандов. Формируется близкая для двух центров микроструктура ближайшего кислородного окружения ионов  $Eu^{3+}$ . Из сравнения спектров видно, что в нанобразце линии люминесценции уширены. Кроме того, наблюдается сдвиг спектральных линий. Происходит также некоторое возрастание оранжевой линии спектра. После обжига нанолюминофора на воздухе спектр люминесценции  $Eu^{3+}$  совпал с таковым для микрочастиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта «Разработка и спектральные характеристики нанолюминофоров, полученных при электронном испарении мишеней на основе апатит силикатов» (12-М-23-2007) и Программы ОХНМ «Новые фотолюминесцентные материалы на основе неорганических оптических сред. Новые полифункциональные материалы с широкополосной эмиссией для преобразования УФ излучения в видимый свет» (проект 12-Т-3-1009), а также частичной финансовой поддержке РФФИ, Президиума УрО РАН и Правительства Свердловской области (13-08-96056r\_ural-a).*

### **Библиографический список:**

1. Пат. 2353573. Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В82В 3/00 В22F 9/12 В22F 9/14. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации / Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, Чанг Ку Ри; заявитель и патентообладатель Институт электрофизики Уральского отделения РАН. – № 2006145131/02; заявл.18.12.2006; опубл. 27.04.2009, Бюл. 2009, № 12. – 12 с.
2. Гончаров, В.Б. Радиационно-термический синтез нанопорошков металлов, оксидов и нанесенных катализаторов / В.Б. Гончаров, С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, П.Г. Цырюльников, А.И. Низовский // Известия Высших учебных заведений. Физика. – 2011. – № 1/2. – С. 184-89.
3. Zuev, M.G. Synthesis and spectral characteristics of  $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ :  $Eu$  polycrystals / M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin. // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – I. 1. – P. 52-58.
4. Карпов А.М. Золь-гель синтез и спектральные характеристики кристаллофосфоров  $Sr_2Y_{8(1-x)}Eu_{8x}Si_6O_{26}$  / А.М. Карпов, М.Г. Зуев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 4. – С. 579-586.

УДК 535.211

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ НА ТЕРМОЛИНЗОВЫЙ ОТКЛИК В ЖИДКОФАЗНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЕ

В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе

Дальневосточный государственный университет путей сообщения  
680021, Хабаровск, ул. Серышева, 47  
ivanov@festu.khv.ru

**Аннотация:** Проанализирован стационарный термолинзовый отклик в тонкослойной двухкомпонентной среде. Показано, что термодиффузия может сильно влиять на величину тепловой линзы и коэффициент пропускания среды.

**Ключевые слова:** *тепловая линза, термодиффузия, двухкомпонентная среда, самовоздействие света.*

Термооптическая спектроскопия является перспективным и интенсивно развивающимся разделом прикладной оптики [1, 2]. Одним из первых термооптических методов стал метод термолинзовой спектроскопии.

Сущность метода заключается в следующем. При воздействии на поглощающую среду лазерного пучка с гауссовским распределением мощности в поперечном сечении в ней в результате локального нагрева устанавливается градиент температуры. Изменение температуры в поглощающей среде вызывает изменение показателя преломления среды в соответствии с распределением мощности лазерного пучка. Из-за появления градиента показателя преломления в среде возникает оптический элемент, аналогичный по своему действию рассеивающей линзе и получившей название термолинзы [1].

В жидких двухкомпонентных средах, кроме обычного теплового отклика, связанного с тепловым расширением среды, могут возникать концентрационные потоки, обусловленные явлением термодиффузии (эффекта Соре) [3-5]. В этом случае появляется дополнительный механизм оптической нелинейности среды, обусловленный перераспределением концентрации компонент в неоднородном световом поле и соответствующем изменении показателя преломления (и поглощения) среды, который обычно не учитывается.

Целью данной работы является анализ процессов тепломассопереноса в двухкомпонентной среде под действием гауссова пучка излучения, определяющих параметры стационарной тепловой линзы.

Рассмотрим двухкомпонентную жидкофазную среду, коэффициент поглощения которой  $\alpha$  целиком определяется одним компонентом с массовой концентрацией  $C$  ( $\alpha = \beta C$ , где  $\beta = (\partial\alpha/\partial C)$  – константа среды). Для гауссова пучка распределение интенсивности падающего излучения в

плоскости слоя  $I = I_0 \exp(-2r^2 / \omega^2)$ , где  $\omega$  – радиус пучка,  $r$  – расстояние от оси пучка (см. рис. 1).

Систему балансных уравнений для концентрации  $C$  и теплового потока запишем следующим образом:

$$c_p \rho \partial T / \partial t = -\text{div } J_1 + \alpha I_0 \exp(-2r^2 / \omega^2), \quad (1)$$

$$\partial C / \partial t = -\text{div } J_2, \quad (2)$$

где  $c_p, \rho$  – удельные теплоемкость и плотность среды,  $T$  – температура среды,  $J_1$  и  $J_2$  – тепловой и концентрационный потоки соответственно:

$$J_1 = -D_{11} \text{grad} T, \quad (3)$$

$$J_2 = -D_{21} C \text{grad} T - D_{22} \text{grad} C, \quad (4)$$

где  $D_{11}$  – коэффициент теплопроводности среды,  $D_{22}$  – коэффициент диффузии поглощающих частиц,  $D_{21}$  – коэффициент термодиффузии.

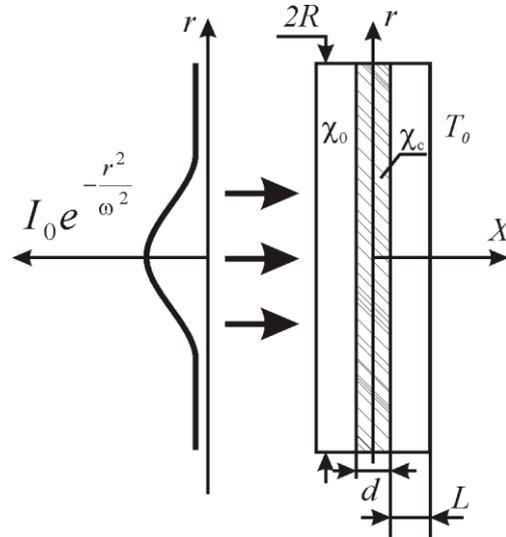


Рис. 1. К расчету тепловой линзы в двухкомпонентной среде в тонкослойной цилиндрической кювете.

В стационарном режиме, считая, что для малых толщин слоя среды  $d$  и окна кюветы  $L(d, L \ll \omega)$  можно пренебречь радиальным (вдоль  $r$ ) тепловым потоком, получаем из (1), (3) одномерную тепловую задачу:

$$0 = D_{11} \partial^2 T / \partial x^2 + \alpha I_0 \exp(-2r^2 / \omega^2). \quad (5)$$

Граничные условия соответствуют конвективному теплообмену на границе раздела окно кюветы-воздух:

$$J_1(\pm L) = \gamma(T_2 - T_0), \quad (6)$$

где  $\gamma, T_0$  – соответственно коэффициент конвективного теплообмена и температура внешней среды,  $T_2 = T(L + d/2)$ . Для температуры среды в центре кюветы из (5), (6) получаем:

$$T(0, r) = T_0 + \alpha d I_0 (L \chi_0^{-1} + \gamma^{-1} + d \chi_c^{-1} / 2) \exp(-2r^2 / \omega^2), \quad (7)$$

где  $\chi_0, \chi_c$  – коэффициенты теплопроводности материала окон кюветы и двухкомпонентной среды соответственно. Для толщин слоя  $d \ll L$  можем пренебречь изменением температуры в слое среды по толщине кюветы и принять ее равной  $T(0)$ . В установившемся режиме  $((\partial T/\partial t) = (\partial C/\partial t) = 0)$  из (2), (4) имеем для стационарного значения концентрации  $C$ :

$$-D_{21}C \text{grad}T - D_{22} \text{grad}C = 0. \quad (8)$$

Считая изменение концентрации поглощающей компоненты малым по сравнению с начальным, имеем  $C_1 = C - C_0$ , где  $C_1 \ll C_0$ . Тогда из (8) с учетом (7) получаем линеаризованное уравнение по  $C_1$ :

$$\nabla C_1 \left(1 + C_0 F \exp(-2r^2/\omega^2)\right) = C_0^2 F \frac{4r}{\omega^2} \exp(-2r^2/\omega^2), \quad (9)$$

где  $F = \beta d(L\chi_0^{-1} + \gamma^{-1} + d\chi_c^{-1}/2)D_{21}D_{22}^{-1}$ ,  $C_0$  – начальная концентрация частиц,  $R$  – радиус цилиндрической кюветы. Из (9) получаем:

$$C_1 = C_0 \ln \left[1 + FC_0 \exp(-2r^2/\omega^2)\right]^{-1}. \quad (10)$$

Тогда с учетом (10) и (8) получим:

$$\Delta T = \frac{FD_{22}}{D_{21}} \left(\exp(-2r^2/\omega^2)\right) C_0 \left[ C_0 + \ln \left(1 + C_0 F \cdot \exp(-2r^2/\omega^2)\right)^{-1} \right], \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{FD_{22}}{D_{21}} \frac{4}{\omega^2} C_0^2 [1 + 2F]. \quad (12)$$

Подставляя в формулу для фокусного расстояния термолинзы [1]:

$$F_T = \left[ -d \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \right]_{r=0}^{-1}, \quad (13)$$

окончательно получим:

$$F_T = \left[ -d \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right) \frac{FD_{22}}{D_{21}} \cdot \frac{4}{\omega^2} C_0^2 [1 + 2F] \right]_{r=0}^{-1}, \quad (14)$$

Как видно из последнего выражения, кроме обычного термолинзового отклика, в двухкомпонентной среде появляется дополнительный, обусловленный термодиффузионным изменением концентрации поглощающей компоненты. Величина этого вклада может быть достаточно большой и иметь разный знак для разных сред, в зависимости от знака коэффициента термодиффузии. Во-вторых, на величину термолинзового отклика будет влиять и изменение пропускания слоя среды (формула (9)). Наконец, из-за существенно различных времен установления теплового и концентрационного квазистационарных режимов, необходимо отдельно исследовать динамику термолинзового отклика, которая может значительно отличаться от классического случая простого теплопереноса [1].

Таким образом, самоиндуцированную модуляцию коэффициента

поглощения необходимо учитывать при анализе данных в термолинзовой спектроскопии многокомпонентных сред [1-3]. Полученные выражения могут быть использованы при экспериментальном определении величин коэффициентов теплопереноса в многокомпонентных жидкофазных средах [5-13].

### **Библиографический список:**

1. **Там, Э.Э.** Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Э.Э. Там, Р.Р. Бердж, Х.Л. Фанг; под ред. Д. Клайджера. – М.: Мир, 1986. – 520 с.
2. **Гришко, В.И.** Лазерная аналитическая термооптическая спектрометрия / В.И. Гришко, В.П. Гришко, И.Г. Юделевич. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1992. – 322 с.
3. **Vicary, L.** Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion/ L. Vicary // Philosophical Magazine B. – 2002. – V. 82. – № 4. – P. 447-452.
4. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка в жидкофазной микрогетерогенной среде / В.И. Иванов, К.Н. Окишев, Ю.М. Карпец, А.И. Ливашвили // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 23-24.
5. **Иванов, В.И.** Термодиффузионный механизм записи амплитудных динамических голограмм в двухкомпонентной среде / В.И. Иванов, К.Н. Окишев // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – № 22. – С. 22-25.
6. **Иванов, В.И.** Исследование термодиффузии методом самоиндуцированного просветления излучением двухкомпонентной среды / В.И. Иванов, Окишев К.Н. // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. – 2006. – № 4. – Ст. 8.
7. **Иванов, В.И.** Термодиффузионный механизм просветления двухкомпонентной среды лазерным излучением / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, К.Н. Окишев, А.И. Ливашвили // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 2. – С. 39-42.
8. **Иванов, В.И.** Термодиффузионный механизм изменения оптического пропускания двухкомпонентной среды / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили, К.И. Окишев // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2008. – Т. 51. – № 3. – С. 50-53.
9. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка излучения в слое жидкофазной микрогетерогенной среды / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22. – № 8. – С. 751-752.
10. **Иванов, В.И.** Электрострикционный механизм самовоздействия излучения в жидкости с наночастицами / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 58-60.
11. **Иванов, В.И.** Термоиндуцированное самовоздействие гауссова пучка излучения в жидкой дисперсной среде / В.И. Иванов, А.А. Кузин, А.И. Ливашвили // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2010. – Т. 5. – № 1. – С. 5-8.
12. **Иванов, В.И.** Термолинзовая спектроскопия двухкомпонентных жидкофазных сред / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2011. – № 4. – С. 39-44.
13. **Иванов, В.И.** Динамика светоиндуцированной тепловой линзы в жидкофазной двухкомпонентной среде / В.И. Иванов, А.А. Кузин, А.И. Ливашвили и др. // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2011. – Т. 134. – № 4. – С. 44-46.

УДК 535.211

## ЭФФЕКТ ДЮФУРА В ДИСПЕРСНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ СРЕДЕ В ПОЛЕ ГАУССОВА ПУЧКА

В.И. Иванов, А.И. Ливашвили

Дальневосточный государственный университет путей сообщения  
680021, Хабаровск, ул. Серышева, 47  
ivanov@festu.khv.ru

**Аннотация:** Теоретически проанализировано тепловое действие излучения, возникающее за счет эффекта Дюфура при облучении прозрачной дисперсной среды гауссовым пучком. Получено аналитическое выражение, описывающее динамику температуры среды.

**Ключевые слова:** эффект Дюфура, электрострикционная нелинейность, дисперсная жидкофазная среда, тепловое самовоздействие излучения.

Жидкофазные нанодисперсные среды характеризуются целым спектром нелинейно-оптических эффектов, которых отсутствуют в однокомпонентных средах [1-4]. Часть из них обусловлена концентрационными потоками, возникающими в дисперсной среде под действием, например, градиентных (электрострикционных) сил со стороны светового поля, направленных перпендикулярно направлению распространению светового пучка.

Целью данной работы является теоретический анализ эффекта Дюфура, который вызывается воздействием излучения на прозрачную дисперсную среду сил со стороны светового поля. Эффект Дюфура, обратный термодиффузионному эффекту Соре [5], заключается в возникновении теплового потока при наличии потока одного из компонентов бинарной системы.

Мы будем рассматривать жидкофазную среду с наночастицами (дисперсная фаза), находящуюся под воздействием лазерного излучения с гауссовым профилем интенсивности.

Индукцированное излучением изменение концентрации частиц приводит к возникновению теплового потока. Подобного рода явления в линейной неравновесной термодинамике называют перекрёстными эффектами и описываются системой балансных уравнений [5]:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \rho_1 T \mu_{11}^c S_T \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \text{div}(\gamma C \nabla T) \quad , \quad (2)$$

где  $T$  – температура среды,  $C(r, t)$  – массовая концентрация дисперсных частиц,  $c_p, \rho, \lambda$  – теплофизические постоянные среды,  $\rho_1$  – плотность материала наночастиц,  $\mu_{11}^c = \frac{\partial \mu_1}{\partial C}$ ,  $\mu_1$  – химический потенциал дисперсной

фазы,  $S_T$  – коэффициент Соре системы,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\gamma = 4\pi\beta D(\bar{c}nk_B T)^{-1}$ ,  $\beta$  – поляризуемость частиц,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n$  – эффективный показатель преломления среды,  $\bar{c}$  – скорость света в вакууме,  $I(r)$  – интенсивность излучения. Источник в (2) обусловлен градиентной силой со стороны электрического поля световой волны  $-F_\nabla = 4\pi\beta\nabla I / \bar{c}n$ . Второе слагаемое в уравнении (1) связано с той частью теплового потока, который возникает в результате наличия потока частиц в системе и составляет эффект Дюфура.

Решая сначала уравнение диффузии и находя, тем самым, явный вид  $\tilde{N}(t)$ , мы можем затем решить тепловую задачу и, тем самым, получить выражение, описывающее динамику температуры в рассматриваемых процессах. Считаем при этом, что коэффициенты поглощения как материала дисперсной фазы, так и дисперсионной среды равны нулю.

Будем рассматривать бесконечную вдоль радиального направления цилиндрическую кювету по оси которой распространяется гауссов пучок с интенсивностью  $I = I'_0 \exp(-r^2/r_0^2)$ , где  $r_0$  – его радиус.

В работе [6] нами было получено его решение для случая светового пучка с гауссовым профилем интенсивности, которое можно записать в виде:

$$C(r,t) = C_0 \left\{ 1 + \delta \frac{r_0^2}{4D} \left( \exp\left[-\frac{r^2}{r_0^2}\right] - \frac{r_0^2}{r_0^2 + 4Dt} \exp\left[-\frac{r^2}{r_0^2 + 4Dt}\right] \right) \right\}, \quad (3)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация частиц и  $\delta = 4I'_0\gamma r_0^{-2}$ .

Решение (3) получено в приближении  $|\nabla C \nabla I| \ll |C \nabla^2 I|$  и выполнении следующих условий:

$$C(r,0) = C_0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad 0 \leq r < \infty, \quad \nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right).$$

Используя приведённые выше выражения для параметров  $\delta, \gamma$  и исходя из очевидного неравенства  $C < 1$ , можно получить ограничение на величину интенсивности излучения:

$$I'_0 \leq \frac{\bar{c}nk_B T}{4\pi_0\beta}. \quad (4)$$

Проведём оценку этой величины, воспользовавшись формулой для поляризуемости [2]:

$$\beta = \varepsilon_p \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_l}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_l} a_0^3, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_p$  и  $\varepsilon_l$  – диэлектрические проницаемости частиц и жидкости соответственно, а  $a_0$  – радиус частиц. Полагая  $\beta = 0,1 \cdot a_0^3$  и для  $a_0 = 10^{-7}$  м,  $n = 1,5$ ,  $T = 300$  К из (4) получим:  $I'_0 \leq 4 \cdot 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>.

Полагая  $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$  (вода) и  $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , получим искомую оценку:  $\bar{I}_0 \ll 10^{16} \text{ Вт/м}^2$ , что не противоречит полученному выше результату.

Рассмотрим теперь уравнение теплопроводности (1). Используя равенство (3), получим тепловую задачу:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla_r^2 T + b C_0 \frac{\delta r_0^4}{(r_0^2 + 4Dt)^2} \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2 + 4Dt} \right) \exp \left[ -\frac{r^2}{r_0^2 + 4Dt} \right], \quad (6)$$

$$T(r, 0) = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (7)$$

Здесь введены обозначения:  $a = \lambda(c_p \rho)^{-1}$  – температуропроводность среды,  $b = \rho_1 T \mu_{11}^c S_T C_0 (c_p \rho)^{-1}$ ,  $T_0$  – начальная температура среды.

Используя функцию Грина задачи (6)-(7) [7-8] и проводя соответствующие интегрирования, получаем его точное решение:

$$T(r, t) = T_0 + C_0 \frac{b \delta r_0^4}{a} \left\{ \frac{1}{r_0^2 + 4Dt} \exp \left[ -\frac{r^2}{r_0^2 + 4Dt} \right] - \frac{1}{r_0^2 + 4at} \exp \left[ -\frac{r^2}{r_0^2 + 4at} \right] \right\}. \quad (8)$$

Полученное выражение описывает динамику температуры оптически прозрачной наножидкости, находящейся под воздействием гауссового пучка света. Легко видеть, что величина  $T(r, t)$ , рассматриваемая как функция времени, имеет максимум. Определим соответствующее значение времени  $t_m$  для центра пучка (полагая  $r = 0$ ):

$$t_m = r_0^2 / \sqrt{aD}. \quad (9)$$

Используя явный вид величин  $b, \delta$  и  $\gamma$ , выпишем выражение для добавочной температуры  $\Delta T$  при  $r = 0$  и  $t = t_m$ :

$$\Delta T \approx \frac{TS_T I_0 D}{\bar{c} n \lambda}. \quad (10)$$

С учетом соотношения (4), а также формулы Стокса-Эйнштейна  $D = k_B T / 6\pi\eta a_0$ , приведём формулу (10) к виду

$$\Delta T \approx \frac{k_B^2 T^2 S_T C_0}{2\pi^2 \eta \lambda a_0^4}. \quad (11)$$

В выражении (11) видна достаточно сильная зависимость добавочной температуры от размеров наночастиц. При этом, если учесть, что согласно работам [1-2], коэффициент Стокса пропорционален величине  $a_0$ , то в результате величина  $\Delta T \propto a_0^{-3}$ . Проведём оценку величины  $\Delta T$  для тех же параметров, что и в предыдущей оценке (4), и полагая  $\lambda = 0,5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  (вода),  $C_0 = 10^{-3}$ . Что касается коэффициента Стокса, то в научных публикациях наблюдается большой разброс в его значениях: от  $\text{К}^{-1}$  до  $10^{-3} \text{ К}^{-1}$  [1-5]. Принимая  $S_T = 10^{-1} \text{ К}^{-1}$ , получаем оценку  $\Delta T \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ К}$ , что говорит о достаточной для экспериментального обнаружения значимости

эффекта. Полученные результаты представляют интерес для ряда задач оптики атмосферы и океана (в частности, для задач лидарного зондирования) [9].

### **Библиографический список:**

1. **Vicary, L.** Pump-probe detection of optical nonlinearity in water-in-oil microemulsion / L. Vicary // *Philosophical Magazine B*. – 2002. – V. 82. – P. 447-452.
2. **Афанасьев, А.А.** Четырехволновое смешение в жидкой суспензии диэлектрических прозрачных микросфер / А.А. Афанасьев, А.И. Рубинов, С.Ю. Михневич, И.Е. Ермолаев // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2005. – Т. 128. – Вып 3 (9). – С. 451-453.
3. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка в жидкофазной микрогетерогенной среде / В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, А.И. Ливашвили, К.Н. Окишев // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 23-24.
4. **Иванов, В.И.** Самовоздействие гауссова пучка излучения в слое жидкофазной микрогетерогенной среды / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // *Оптика атмосферы и океана*. – 2009. – Т. 22. – № 8. – С. 751-752.
5. **Иванов, В.И.** Термоиндуцированное самовоздействие гауссова пучка излучения в жидкой дисперсной среде / В.И. Иванов, А.А. Кузин, А.И. Ливашвили // *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика*. – 2010. – Т. 5. – № 1. – С. 5-8.
6. **Де Гроот** Неравновесная термодинамика / Де Гроот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 565 с.
7. **Иванов, В.И.** Электрострикционный механизм самовоздействия излучения в жидкости с наночастицами / В.И. Иванов, А.И. Ливашвили // *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика*. – 2009. – Т. 4. – № 2. – С. 58-60.
8. **Полянин, А.Д.** Справочник по линейным уравнениям математической физики / А.Д. Полянин. – М: Физматлит, 2000. – 576 с.
9. **Корнев, В.Г.** Введение в теорию бесселевых функций / В.Г. Корнев. – М: Наука, 1971. – 288 с.
10. **Иванов, В.И.** Термолинзовая спектроскопия двухкомпонентных жидкофазных сред / В.И. Иванов, Г.Д. Иванова, В.К. Хе // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. – 2011. – № 4. – С. 39-44.

УДК 621.383.8

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БОРАТНО-БАРИЕВОГО СТЕКЛА С78-5 В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НАНОКРИСТАЛЛОВ

А.М. Кармоков, З.В. Шомахов, О.А. Молоканов

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*360004, Кабардино-Балкария, Нальчик, ул. Чернышевского, 173*

*shozamir@yandex.ru*

**Аннотация:** Экспериментально исследованы температурная зависимость и кинетика изменения электропроводности при изотермическом отжиге боратно-бариевого стекла С78-5. Получены значения энергии активации электропроводности в разных температурных диапазонах, соответствующих разным механизмам проводимости. Установлено, что в процессе изотермического отжига удельная проводимость стекла увеличивается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига.

**Ключевые слова:** *изотермический отжиг, кинетика электропроводности, боратно-бариевое стекло, структурные превращения, удельная электропроводность, фазообразование, энергия активации проводимости.*

Боратно-бариевые стекла широко используются при производстве приборов электронной оптики [1]. Физико-химические процессы, происходящие в стекле, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства и определяют важные для эксплуатации приборов применения характеристики (стабильность параметров, надежность, долговечность и др.). В связи с этим исследования влияния пропускания электрического тока на проводимость стекла С78–5, применяемого в производстве некоторых изделий электронной оптики, могут представлять практический интерес.

Все исследованные образцы были изготовлены во Владикавказском технологическом центре «Баспик». Образцы представляли собой полированные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм. На торцовую поверхность дисков нанесены хромовые электроды. На одной стороне диска находится общий сплошной электрод по всей площади диска, а на второй стороне — центральный измерительный электрод, который окружен охранным электродом кольцевой формы, исключающим вклад поверхностных токов в измеряемые проводимости.

Измерения электропроводности проводились в процессах нагрева, изотермического отжига при определенной температуре ( $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $t = 5\text{ ч}$ ) и последующего нагрева данного образца через 72 ч. По результатам измерения электропроводности построены температурные зависимости электропроводности материала исследованных образцов, а по данным, полученным в ходе изотермической выдержки, получены кинетические зависимости электропроводности.

Электропроводность стекол имеет активационный характер и можно ожидать, что зависимость логарифма обратного сопротивления от обратной температуры будет линейной [2]. На рис. 1 представлены в координатах Аррениуса температурные зависимости удельной электропроводности стекла  $C78-5$ , полученные при двух последовательных нагревах образца.

Для каждого цикла нагрева на графике выделяются две линейные области, соответствующие низким и высоким температурам. При первом нагреве в низкотемпературной области энергия активации проводимости составляет  $0,1 \text{ эВ}$ , а при повторном нагреве – уменьшается до  $0,03 \text{ эВ}$ . В высокотемпературной области для обоих нагревов энергия активации проводимости примерно равны и составляет  $1,89 \text{ эВ}$ .

Различие величины электропроводности и энергии ее активации между первым и последующим нагревом легко может быть объяснено процессами образования и роста новых фаз при отжиге [3,4].

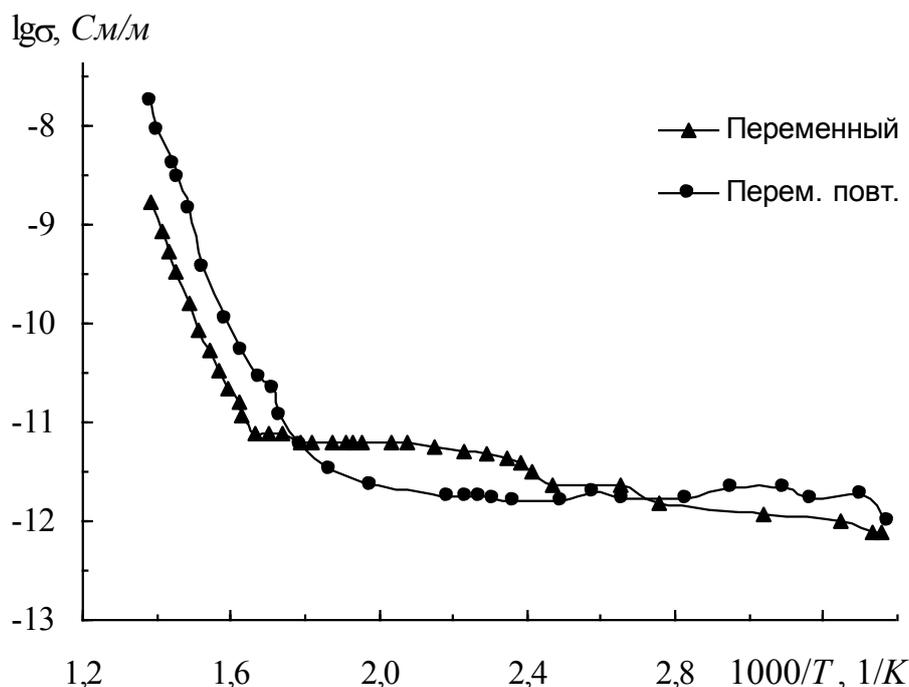


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности стекла  $C78-5$  в процессе двух последовательных нагревов от комнатной температуры до  $T = 450^\circ\text{C}$ .

В различных технологических процессах, особенно, связанных с термическими воздействиями, в стеклах происходит зарождение и рост различных кристаллических фаз. Эти фазы характеризуются разнообразием их состава и нанометровыми размерами. С целью выявления особенностей процесса фазообразования был проведен анализ фазового состава исследованных стекол после отжига в различных

термодинамических условиях. Исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Для всех образцов дифрактограммы снимались в диапазоне углов рассеяния  $2\Theta$  от  $6$  до  $75^\circ$  (соответствующие межплоскостные расстояния в кристаллических структурах от  $1,47$  до  $0,127$  нм,) [5,6]. Исследованные образцы представляли собой полированные диски боратно-бариевых стекол  $C78-5$ . Образцы, предназначенные для анализа, отжигались в вакууме при двух температурах:  $400$  и  $500^\circ C$ . Время отжига составляло  $5$  часов. Кроме отожженных анализировались контрольные, то есть неотожженные образцы.

Боратно-бариевое стекло  $C78-5$  после отжига в вакууме при  $500^\circ C$  имеет максимальное содержание кристаллофаз.

Качественный анализ рентгенограмм показывает, что пики в области относительно малых углов рассеяния  $2\Theta$  от  $\sim 14$  до  $\sim 18^\circ$  соответствует пикам  $SiO_2$  со значительным искажением параметров решетки, что проявляется в значительных сдвигах и деформациях. Очевидно, это связано с малыми (нанометровыми) размерами и несовершенной структурой образующихся кристаллических частиц диоксида кремния.

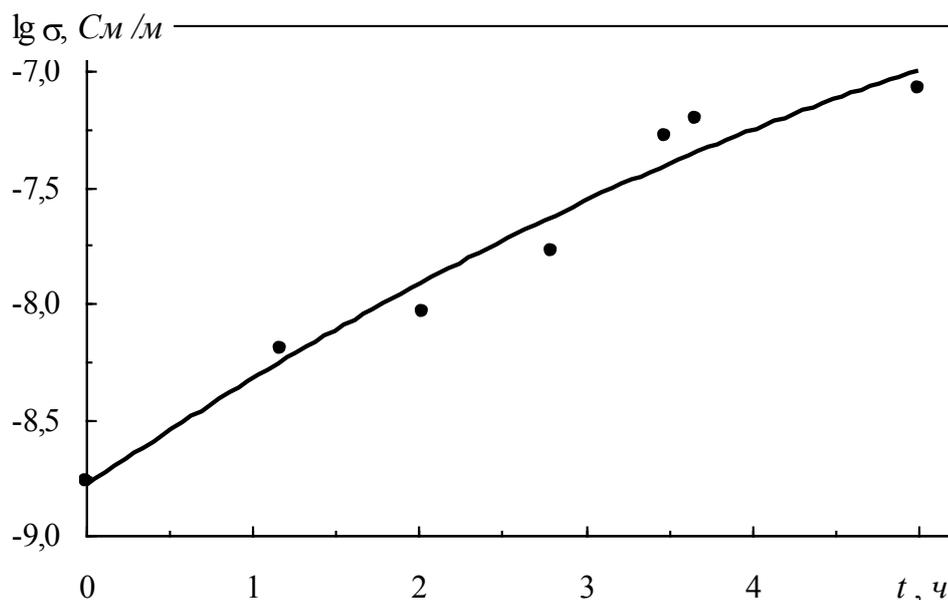


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для стекла  $C78-5$  при температуре  $T = 450^\circ C$ .

В процессе изотермического отжига удельная проводимость стекла увеличивается, тем интенсивнее, чем выше температура отжига. Уровень проводимости стекла при высокой температуре ( $T = 450^\circ C$ ) стремится к  $\sim 10^{-7}$  см/м. Обращает на себя внимание тот факт, что проводимость кристаллического кварца при  $400^\circ C$  составляет  $\sim 10^{-8}$  см/м [7]. Возможно,

что именно растущие наноразмерные кристаллы диоксида кремния, зафиксированные на рентгенограммах, определяют конечный уровень проводимости.

### **Библиографический список:**

1. **Кулов, С.К.** Микроканальные пластины / С.К. Кулов. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. **Anderson, O.L.** Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods / O.L. Anderson, D.A. Stuart // Journal of the American Ceramic Society. - 1954. -V. 37. - No. 12. - P. 573-580.
3. **Шомахов, З.В.** Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков // Нано- и микросистемная техника. - 2011. - № 7. - С. 14-17.
4. **Кулов, С.К.** Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП / С.К. Кулов, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2009. - Т. 73. - № 11. - С. 1649-1651.
5. **Шомахов, З.В.** Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов / З.В. Шомахов // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сборник материалов, Москва (15-18 ноября 2011 года). – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 334.
6. **Шомахов, З.В.** Электропроводность боратно-бариевого стекла в процессе образования и роста нанокристаллов / З.В. Шомахов, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков и др. // Известия КБГУ. – 2011. – Т. I. – № 3. – С. 102-105.
7. **Шомахов, З.В.** Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 / З.В. Шомахов, В.И. Альмяшев, А.М. Кармоков и др. // Известия КБГУ. – 2011. – Т. I. – №4. – С. 5-7.

УДК 532.6

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Е.В. Кишტიкова<sup>1</sup>, С.Ш. Рехвиашвили<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский Государственный Университет  
360004, Кабардино-Балкария, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

<sup>2</sup> НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН  
360000, Кабардино-Балкария, Нальчик, ул. Шортанова, 89А  
evk36@mail.ru

**Аннотация:** В работе в рамках двух различных подходов (теории Гиббса и теории неоднородных сред Ван-дер-Ваальса) получены формулы для зависимости поверхностного натяжения от радиуса цилиндрической поверхности. Показано, что в рамках обоих подходов получаются очень близкие результаты. Определен коэффициент пропорциональности в формуле А.И. Русанова для цилиндрической поверхности.

**Ключевые слова:** Термодинамика поверхности, метод Гиббса, профиль распределения плотности, размерная зависимость поверхностного натяжения, цилиндрическая поверхность.

### 1. Введение

Многие физико-химические свойства конденсированных веществ кардинально изменяются при уменьшении размеров. К таким свойствам, в частности, относится поверхностное натяжение. Основной причиной является то, что атомы на поверхности конденсированной фазы и вблизи нее находятся в особых условиях и доля таких атомов при уменьшении размеров возрастает. При этом ясно, что немаловажную роль в описании межфазных свойств должна играть геометрия поверхности [1].

Настоящее сообщение посвящено расчету поверхностного натяжения цилиндрической поверхности как функции ее радиуса. Отметим, что с цилиндрической симметрией поверхностей приходится иметь дело при исследовании и описании свойств углеродных и металлических вискероов, нитевидных кристаллов, а также жидкостей в капиллярах нанометрового размера.

В работе используется два метода: 1) метод разделяющей поверхности Гиббса; 2) метод, основанный на построении профиля распределения плотности вещества в межфазной области. Выбор разделяющей поверхности является ключевым вопросом в указанных подходах, в связи с этим сделаем следующие замечания. Из условия равновесия для произвольной разделяющей поверхности получается известное уравнение [2]:

$$-\Delta p dV + \sigma d\omega + \omega d\sigma = 0, \quad (1)$$

где  $\Delta p$  – избыточное давление,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $V$  и  $\omega$  – объем и площадь внутренней фазы. Объем и площадь боковой поверхности цилиндра равны

$$V = \pi R^2 L \text{ и } \omega = 2\pi R L, \quad (2)$$

где  $R$  и  $L$  – радиус и высота цилиндра. С учетом (2) из (1) находим

$$\Delta p = \frac{\sigma}{R} + \left[ \frac{d\sigma}{dR} \right], \quad (3)$$

где квадратные скобки означают воображаемое перемещение разделяющей поверхности, не влияющее на полную энергию системы. Далее будем использовать разделяющую поверхность, для которой второе слагаемое в правой части (3) обращается в нуль. Отметим, что выражения, схожие по форме с (3), использовал в своих работах Л.М. Щербаков для сферической поверхности [3].

## 2. Термодинамический подход

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух объемных фаз с разными плотностями, а также цилиндрической поверхности раздела между ними. Исходным уравнением является адсорбционное уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\Gamma d\mu, \quad (4)$$

где  $\Gamma$  – адсорбция,  $\mu$  – химический потенциал. В целях построения термодинамической модели уравнение (4) детализируется в следующем виде

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{\Delta n} d(\Delta p) = -\delta \left( 2 + \frac{\delta}{R} \right) d(\Delta p), \quad (5)$$

$$\mu = \frac{\Delta p}{\Delta n}, \quad \Gamma = \frac{\Delta V}{\omega} \Delta n,$$

где  $\Delta n$  – разность плотностей сосуществующих фаз,  $\delta$  – толщина переходного слоя (длина Толмена),  $\Delta V$  – объем межфазного переходного слоя толщиной  $\delta$ . Подставляя формулу (3) без производной в квадратных скобках в уравнение (5), получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2}{2 + \frac{2\delta}{R} + \left(\frac{\delta}{R}\right)^2}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является аналогом хорошо известного уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (см. [4]) для цилиндрической поверхности. Для решения уравнения (6) введем безразмерную переменную  $x = R/\delta$ . После разделения переменных в (6) получаем:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma^{(\infty)}} = - \int_{R/\delta}^{\infty} \left( \frac{2x+1}{2x^3+2x^2+x} \right) dx. \quad (7)$$

Интеграл в (7) находится точно методом интегрирования рациональных функций путем разложения подынтегральной функции на элементарные дроби. Окончательный результат записывается в виде

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)} R}{\delta} \sqrt{\frac{2}{2(R/\delta)^2 + 2R/\delta + 1}} \exp\left(-\operatorname{arctg}\left(\frac{1}{1+2R/\delta}\right)\right). \quad (8)$$

При  $R \gg \delta$  из (8) получаем аналог формулы Толмена

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{\delta}{R}}. \quad (9)$$

Поскольку поверхностное натяжение всегда положительно, то знак постоянной  $\delta$  здесь должен совпадать со знаком радиуса кривизны  $R$  поверхности (т.е.  $\delta > 0$ ).

В работе [5] в предположении малости эйлеровой кривизны получена формула для поверхностного натяжения произвольно искривленной поверхности как функции двух главных радиусов кривизны (формула (7) из работы [5]). Важно отметить, что асимптотическую формулу (9) можно рассматривать как частный случай полученной в работе [5] формулы.

### **3. Подход, основанный на профиле распределения плотности**

Теоретические основы данного подхода достаточно подробно изложены в монографии [6]. Исходя из него, в настоящей работе получено следующее уравнение, определяющее радиальное распределение плотности вещества в цилиндрической структуре:

$$r n'' + n' - \frac{r}{\delta^2} (n - n_{1,2}) = 0, \quad (10)$$

где  $r$  – радиальная переменная, отсчитываемая от центра цилиндра,  $n = n(r)$  – объемная плотность атомов или молекул вещества, являющаяся функцией радиальной переменной,  $n_{1,2}$  – плотности атомов или молекул в объеме цилиндрической структуры и паре/жидкости,  $\delta$  – положительный параметр, определяющий толщину поверхностного слоя и характеризующий наклон профиля распределения плотности. Ниже показывается, что  $\delta$  совпадает по смыслу с длиной Толмена.

Общее решение уравнения (10) выражается через модифицированные функции Бесселя

$$n(r) = n_{1,2} + A I_0(r/\delta) + B K_0(r/\delta), \quad (11)$$

где  $A, B$  – некоторые постоянные, которые определяются из граничных условий. Будем считать плотность внутри цилиндра постоянной, поэтому

решение (11) подчиним следующим условиям

$$n(0) = n(R) = n_1, \quad n(+\infty) = n_2. \quad (12)$$

Единственное решение, удовлетворяющее условиям (12), есть

$$n(r) = \begin{cases} n_1, & r \leq R, \\ n_2 + \Delta n \frac{K_0(r/\delta)}{K_0(R/\delta)}, & r \geq R, \end{cases} \quad (13)$$

где  $\Delta n = n_1 - n_2$  – имеет такой же смысл, как и в формуле (5). Профиль распределения плотности (13) является модельным, однако сохраняет нужные физические детали и позволяет в явном виде вычислить поверхностное натяжение цилиндрической структуры как функцию ее радиуса.

С помощью (13) вычисляется адсорбция, которая задается как избыточное количество атомов или молекул в поверхностном слое, отнесенное к его площади

$$\Gamma = \frac{1}{R} \int_R^{\infty} [n(r) - n_2] r dr. \quad (14)$$

Подставляя (13) в (14) и интегрируя, находим

$$\Gamma = \delta \Delta n \frac{K_1(R/\delta)}{K_0(R/\delta)}. \quad (15)$$

С учетом (4) и (15) получается следующее дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{K_1(x)}{x K_0(x) + K_1(x)}. \quad (16)$$

где  $x = R/\delta$ . Выразить решение уравнения (16) через известные функции не удастся. Можно, однако, получить простое асимптотическое решение. Если учесть, что в большинстве случаев выполняется условие  $R \gg \delta$ , то из (16) получаем уравнение

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln x} = \frac{1}{x+1}, \quad (17)$$

решение которого точно совпадает с формулой (9). Таким образом, приходим здесь к выводу, что параметр  $\delta$ , характеризующий наклон профиля распределения плотности в межфазной области, идентичен по своему физическому смыслу длине Толмена.

#### **4. Обсуждение результатов**

Расчеты размерной зависимости поверхностного натяжения по формуле (8) и на основе численного интегрирования уравнения (16) дают очень близкие результаты. Разница при малых значениях радиуса не превышает единиц процентов, а соответствующие графики функции  $\sigma(R)$  в широком диапазоне радиусов практически неразличимы. При этом,

согласно обоим рассмотренным в настоящей статье подходам, поверхностное натяжение цилиндрической поверхности должно уменьшаться с уменьшением ее радиуса. Этот вывод очень просто понять, если рассматривать работу, которая требуется для удаления атома с цилиндрической поверхности: при уменьшении радиуса конденсированной фазы поверхностный атом «оголяется», что приводит к снижению его потенциальной энергии и, соответственно, к снижению поверхностного натяжения (см., например, [7]). При малых радиусах для цилиндрической поверхности имеет место формула А.И. Русанова, которую можно записать в следующем виде

$$\sigma = KR = (\nu \sigma^{(\infty)} / \delta) R, \quad (18)$$
$$K = \nu \sigma^{(\infty)} / \delta,$$

где  $\nu$  – числовой коэффициент. Из термодинамической модели следует значение  $\nu = 0,645$ ; из численного решения уравнения (15) получается близкое значение  $\nu = 0,676$ . Уместно здесь упомянуть, что формула (18) для сферической поверхности находит подтверждение в рамках подхода, основанного на термодинамической теории возмущения [8]. По нашему мнению представляет определенный интерес применение этого подхода для исследования цилиндрических структур.

### **Библиографический список:**

1. **Рехвиашвили, С.Ш.** О размерной зависимости поверхностного натяжения / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 1. – С. 148-152.
2. **Русанов, А.И.** Лекции по термодинамике поверхностей: учебное пособие / А.И. Русанов. – СПб: Изд-во «Лань», 2013. – 240 с.
3. **Щербаков, Л.М.** Статистическая термодинамика микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах: сб. науч. тр. – Кишинев: Кишиневский гос. ун-т, Изд-во «Штиинца», 1974. – С. 76-94.
4. **Оно, С.** Молекулярная теория поверхностного натяжения / С. Оно, С. Кондо. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 284 с.
5. **Рехвиашвили, С.Ш.** О некоторых термодинамических свойствах малых капель / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова, А.А. Сокуров // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2012. – № 4 (22). – С. 115-118.
6. **Роулинсон, Дж.** Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом; под ред. А.И. Русанова. – М.: Мир, 1986. – 376 с.
7. **Рехвиашвили, С.Ш.** Поверхностное натяжение жидких инертных газов / С.Ш. Рехвиашвили // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – № 22. – С. 9-14.
8. **Самсонов, В.М.** О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Доклады академии наук. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 211-213.

УДК 621.793

## ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ МАХ - ФАЗ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

Е.А. Кнестяпин<sup>1</sup>, Е.А. Петрикова<sup>2</sup>, Ю.Ф. Иванов<sup>2,3</sup>, А.А. Клопотов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

634003, Томск, пл. Соляная, 2

klopotovaa@tsuab.ru

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН

634055, Томск, пр. Академический, 2/3

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30

yufi55@mail.ru

**Аннотация:** Представлены результаты анализа структуры и свойств титанового сплава ВТ6 и силумина эвтектического состава после электровзрывного легирования и облучения высокоинтенсивным электронным пучком. Выявлено формирование МАХ - фаз состава  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC$ .

**Ключевые слова:** силумин и титановый сплав ВТ6, электровзрывное легирование, электронно-пучковая обработка, МАХ - фазы.

В последние годы наметилась тенденция при анализе структурно-фазовых состояний металлических и металлокерамических систем использовать подход, основанный на представлении материала как сложной иерархической системы. Данный подход основан на использовании принципов минимума диссипации энергии [1], минимума производства энергии [2] и иерархической термодинамики [3]. В настоящее время активно разрабатываются материалы на основе МАХ - фаз, обладающих специфическими свойствами, сочетающими достоинства металлов и керамики, и занимающих особое место среди большого семейства тройных карбидов [4]. МАХ - фазы можно описывать как моноиерархические (однотипные) объекты, представимые в виде чередующихся определенным образом слоев. В литературе такой подход называют «модулярным принципом материаловедения» [5]. В нашем случае применение такого подхода означает, что структуры образуются последовательно из «блоков» разного уровня. При этом блоки организованы таким образом, что сами состоят из элементов меньшего масштаба и служат «элементами-кирпичиками» для блоков более высокого уровня. При образовании таких структур на каждом из иерархических уровней изменяются силы взаимодействия, которые, в конечном счете, определяют структуру материала. Разнообразное чередование слоев приводит к образованию широкого спектра элементарных ячеек МАХ - фазы с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ . МАХ - фазы представляют собой слоистую гексагональную структуру с пространственной группой

$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$  с двумя формульными единицами в элементарной ячейке (см. рис. 1).  $MAX$ - фазы классифицируют в соответствии со значениями числа  $n$ : «211» для  $M_2AX(n=1)$ , «312» для  $M_3AX_2(n=2)$ , и «413» для  $M_4AX_3(n=3)$ . В системе  $Ti-Si-C$  синтезированы сразу несколько  $MAX$ - фаз с составами  $M_{n+1}AX_n$  и  $M_{n+1}A_nX_n$  [4].

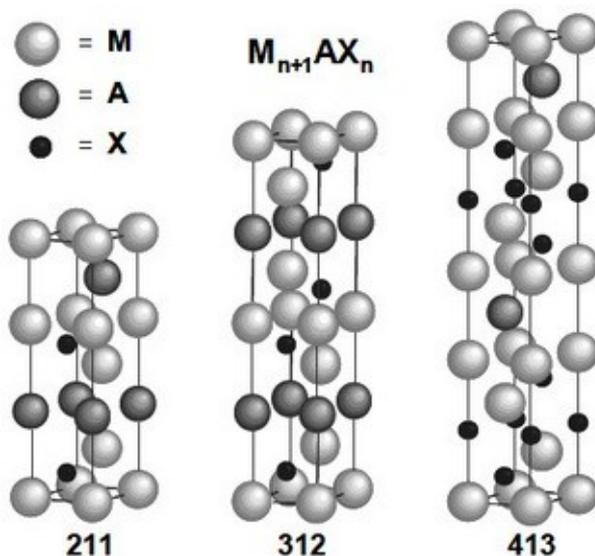


Рис. 1. Кристаллическая структура  $MAX$ - фаз карбидов (нитридов) с переходными металлами ( $M$ ) со слоями из элементов  $A$  из групп  $IIIA$  и  $IVA$  [4].

Целью настоящей работы является анализ на различных структурно-масштабных уровнях условий и закономерностей образования структурно-фазовых состояний в материалах на основе алюминия и титана, упрочненных  $MAX$ - фазами.

В качестве материалов для исследования использовали сплав на основе титана  $BT6$  и силумин эвтектического состава ( $Al-12\%Si$ ). Синтез  $MAX$ - фаз осуществляли при комбинированной обработке выбранных материалов, сочетающей легирование поверхности плазмой, формирующейся при электрическом взрыве фольги титана и углеграфитового волокна (силумин) или углеграфитового волокна с навеской порошка карбида кремния (сплав  $BT6$ ), и последующее облучение модифицированной поверхности высокоинтенсивным электронным пучком субмиллисекундной длительности. Электровзрывное легирование осуществляли на кафедре физики СибГИУ (Новокузнецк), облучение электронным пучком проводили в ИСЭ СО РАН (Томск) на установке «СОЛО». Фазовый состав и дефектную субструктуру модифицированного слоя изучали методами рентгеноструктурного анализа и дифракционной электронной микроскопии тонких фольг.

В результате исследований образцов силумина, выполненных методами рентгеноструктурного анализа, выявлено присутствие в модифицированном слое наряду с основными фазами ( $Al$  и  $Si$ ), вторых фаз, объемная доля которых составляет  $\sim 71\%$ . Преобладающей второй фазой является карбид титана  $TiC$ . Наряду с карбидом титана выявлено формирование  $MAX$ -фаз состава  $Ti_3SiC_2 \sim 5\%$  и  $Ti_3AlC \sim 3\%$ .

При рентгенофазовом анализе сплава  $BT6$  установлено, что основными фазами модифицированного слоя являются  $\alpha-Ti$ ,  $TiC$ ,  $SiC$ ,  $TiSi_2$  и  $Ti_3SiC_2$ . После электровзрывного легирования суммарная объемная доля вторых фаз  $\sim 35\%$ , объемная доля  $\alpha-Ti \sim 65\%$ . Последующая электронно-пучковая обработка приводит к увеличению суммарного содержания вторых фаз до  $\sim 73\%$ . Одновременно с этим с ростом плотности энергии пучка электронов возрастает объемная доля  $MAX$ -фазы  $Ti_3SiC_2$ , достигая при плотности энергии пучка электронов  $60 \text{ Дж/см}^2$  ( $100 \text{ мкс}$ ,  $10 \text{ имп.}$ ,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ )  $\sim 28\%$  (см. рис. 2). Отметим, что после электровзрывного легирования объемная доля  $MAX$ -фазы составляла  $\sim 10\%$ .

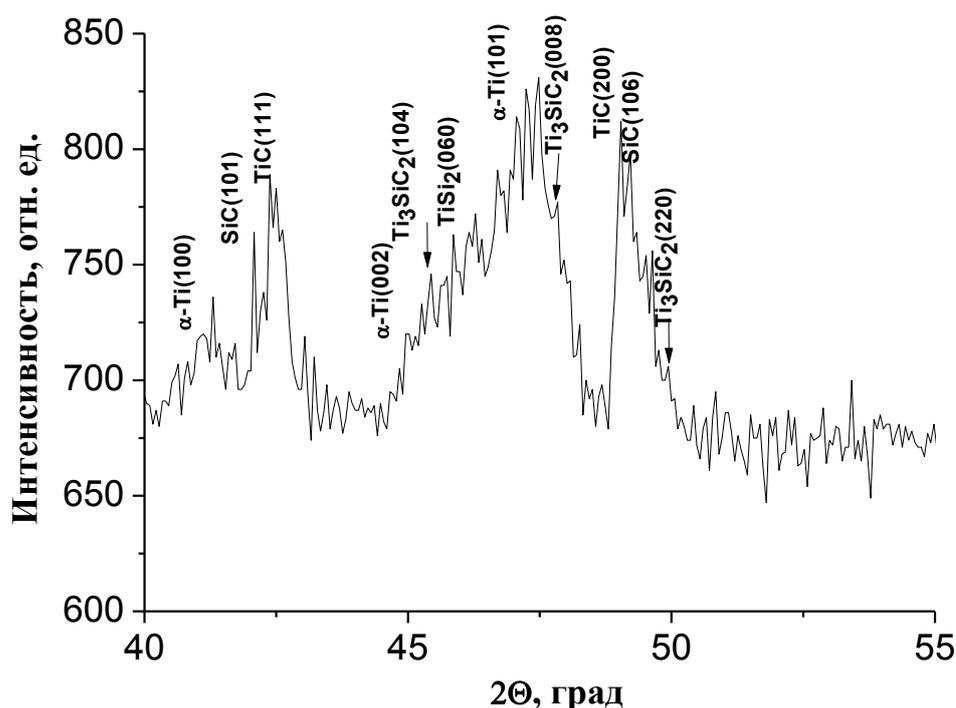


Рис. 2. Участок рентгенограммы модифицированного слоя титанового сплава  $BT6$ , подвергнутого электровзрывному легированию и последующей электронно-пучковой обработке ( $60 \text{ Дж/см}^2$ ,  $100 \text{ мкс}$ ,  $10 \text{ имп.}$ ,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ).

Электронно-микроскопические исследования поверхностного слоя образца сплава  $BT6$ , подвергнутого обработке плазмой, формирующейся при электрическом взрыве углеграфитового волокна с навеской порошка

карбида кремния и последующем облучении электронным пучком ( $60 \text{ Дж/см}^2$ ,  $100 \text{ мкс}$ ,  $10 \text{ имп.}$ ,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ), выявили формирование сложного структурно-фазового состояния модифицированного слоя. Характерное электронно-микроскопическое изображение структуры модифицированного слоя сплава *BT6* приведено на рис. 3. На светлопольных изображениях структуры (см. рис. 3, а, б) выявляется крапчатый контраст с размером элементов контраста от  $5 \text{ нм}$  до  $8 \text{ нм}$ . Характерная микроэлектроннограмма, соответствующая такой структуре, представлена на рис. 3, в. Отчетливо видно, что микроэлектроннограмма имеет сложное квазиколецовое строение с высоким уровнем азимутального и радиального размытия рефлексов. Последнее может свидетельствовать и о нанокристаллическом состоянии анализируемого объема материала, и о высоком уровне упругих искажений кристаллической решетки матрицы, и о присутствии на данном участке фольги некоторого набора фаз, и о вариации параметра кристаллической решетки матрицы.

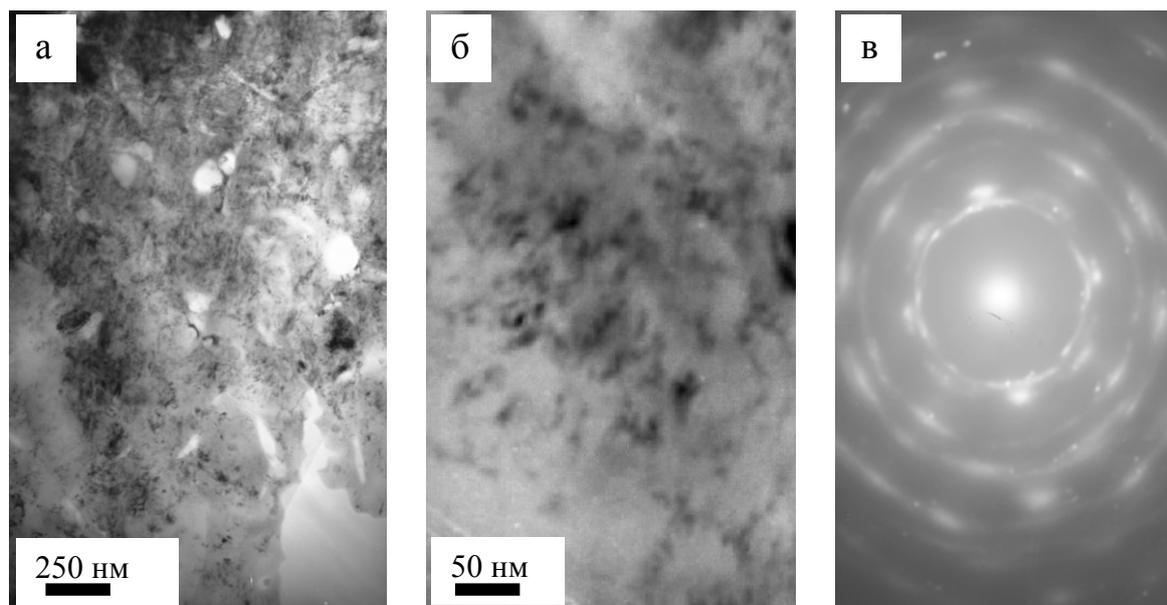


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в поверхностном слое титанового сплава *BT6*, подвергнутого электровзрывному науглероживанию с навеской порошка карбида кремния и последующему облучению электронным пучком: а, б – светлые поля, в – микроэлектроннограмма, соответствующая данному участку фольги.

Таким образом, комплексная обработка сплавов на основе алюминия (силумин) и титана (*BT6*), заключающаяся в облучении поверхности образцов плазмой, формирующейся при электрическом взрыве фольги титана и/или углеродистого волокна с навеской порошка карбида кремния и последующем облучении высокоинтенсивным импульсным

электронным пучком, сопровождается формированием многофазной наноразмерной структуры. Наряду с другими, в исследованных материалах выявлено формирование *MAX*-фаз состава  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC$ . Относительное содержание *MAX*-фазы состава  $Ti_3SiC_2$  в сплаве *BT6* достигает ~28 %, в сплаве  $Al-12\%Si$  ~5 %. Можно предположить, что одной из причин столь существенного различия в относительном содержании в исследуемых сплавах *MAX* фазы состава  $Ti_3SiC_2$  обусловлено присутствием в модифицированном слое сплава *BT6* *SiC*-кластеров. Последнее означает, что в системе  $Ti-Si-C$  возможен синтез карбидокремниевых фаз, аналогов *MAX*-фаз, в результате создания неравновесных условий при обработке материала концентрированными потоками энергии (потоки плазмы, формирующиеся при электрическом взрыве проводников, высокоинтенсивные электронные пучки, компрессионные потоки плазмы и т.д.).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-08-00416 и №13-04-98084), программы Президиума РАН №24 (проект №17), а также государственного задания «Наука» Минобрнауки РФ.*

### **Библиографический список:**

1. **Моисеев, Н.Н.** Алгоритмы развития / Н.Н. Моисеев. – М.: Наука. – 1987. – 303 с.
2. **Пригожин, И.** Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой / И. Пригожин, И. Стенгерс. – М.: Прогресс. – 1986. – 432 с.
3. **Гладышев, Г.П.** Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов / Г.П. Гладышев. – М.: Наука. – 1989. – 290 с.
4. **Palmquist, J-P.** Carbide and MAX-phase engineering by thin film synthesis / J-P. Palmquist // Comprehensive Summaries of Uppsala. Dissertations from the Faculty of Science and Technology. – Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2004. – № 930. – 70 p.
5. **Мошников, В.А.** Исследование свойств наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом / В.А. Мошников, И.Е. Грачева, М.Г. Анычков // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 5. – С. 38-50.

УДК 544.77.052.2+536.42

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ**

А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, А.Н. Базулев,  
Д.Н. Соколов

*Тверской государственной университет, 170002, Тверь, Садовый переулок, 35  
nsdobnyakov@mail.ru*

**Аннотация:** Проведено моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц золота и меди различной формы методом Монте-Карло. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что форма наночастиц существенно влияет как на температуру плавления, так и на процесс коалесценции в целом. Кроме того, при определенных расстояниях между наночастицами в начальной конфигурации коалесценция вообще не происходит.

**Ключевые слова:** *коалесценция, наночастицы золота и меди, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, фазовый переход, манжета.*

Способность предсказывать и управлять размером и структурой частиц, очень важна для прикладных наук, поскольку расположение атомов – ключевой момент, определяющий оптические, электронные, теплофизические свойства таких частиц.

Быстрое развитие электроники, которое приводит к уменьшению элементов интегральных микросхем, ставит перед физиками много новых задач. Появляется необходимость создания структур и проводников с необычными магнитными и электронными свойствами. Такими свойствами обладают металлические наноструктуры, нанопровода или наноконтакты между двумя электродами. Большое внимание уделяется исследованию золотых наноконтактов и нанопроводов, которые обладают высокой структурной устойчивостью. В частности, в работах [1,2] показано, что силы разрыва наноконтактов существенно зависят от ориентации границ раздела «контакт-поверхность».

В спинтронике наибольший интерес представляют магнитные наноконтакты и нанопровода. Ток в таких системах может быть спин-поляризованным, что позволит увеличить плотность записи и передачи информации. При этом наиболее актуальным является исследование свойств смешанных наноструктур, в которых наблюдаются необычные магнитные свойства [3]. Также, на сегодняшний день, большое внимание уделяется исследованию формирования «сплошных» пленок металлов на подложках различной природы. Такие системы обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, которые зависят от формы частиц и расстояния между ними.

Во всех этих задачах главную роль играет процесс коалесценции наночастиц металлов.

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл  $\leftrightarrow$  расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл  $\leftrightarrow$  расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в нанoeлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур, оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов.

В данной работе для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [4], был применен метод Монте-Карло. Для построения атомистической модели наночастицы металла диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм:

- сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами  $90^\circ$ ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ .

Значение полной потенциальной энергии наночастицы, содержащей  $A$  атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A \left( \sum_{j=1, j \neq i}^A \mathcal{G} \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, j \neq i}^A \zeta^2 \exp(-2 \cdot Q(\frac{r_{ij}}{D} - 1))} \right), \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между парой атомов с номерами  $i$  и  $j$ . Для атомов золота параметры потенциала  $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$  взяты из работы [4].

Для моделирования эволюции наночастицы при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [4], построенная на основе алгоритма Метрополиса [6]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастицы. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом  $i$ -го атома золота, из некоторого «старого» положения  $\mathbf{O}$  в «новое»  $\mathbf{N}$  определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий, соответствующих двум положениям **O** и **N**,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум  $10^5$  МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления, после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  системы наночастица - пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости  $c_v = (\partial U / \partial T)$  [7]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. Кроме того, для идентификации фазового перехода возможно изучение такой важной структурной характеристики как первое координационное число  $Z_1$ , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема  $v$ . Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение данной величины по всем  $N$  атомам, содержащихся в нанокластере. Для этого вычисляется количество соседей в первой координационной сфере  $a_i$ , а далее используя соотношение  $\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N a_i / N$ , вычисляется среднее значение первого координационного числа. Очевидно, что среднее значение координационного числа должно, как и потенциальная часть внутренней энергии, в момент фазового перехода испытывать скачек.

В данной работе были исследованы системы с различной формой наночастиц: сфера–сфера, сфера–конус, сфера–плоскость, конус–плоскость. Для всех исследованных нами систем были рассчитаны зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, а также средние значения первого координационного числа. На рис. 1 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера–сфера нанокластеров меди одинакового размера в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. Ориентация решетки (010) была выбрана в данной системе для увеличения площади контакта между наночастицами. Во всех других системах решетка имела ориентацию (001). Анализ показывает, что в случае, когда

нанокластеры в начальной конфигурации соприкасаются (см. рис. 1 черная кривая), формирование манжеты при коалесценции начинается сразу, о чем свидетельствует падение (по абсолютной величине) и в дальнейшем, при некоторой температуре, наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, при этом если первоначальное расстояние между нанокластерами составляет 1,2 нм, то коалесценция не происходит, а наблюдается только фазовый переход кристалл – жидкость, положение которого определяется числом атомов в кластере с учетом размерной зависимости температуры плавления [5,8-12]. Для расстояния между наночастицами 0,6 и 0,9 нм сначала наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, дальше происходит коалесценция наночастиц с формированием манжеты. На рис. 2 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера–конус нанокластеров золота в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. В отличие от системы сфера–сфера, в системе сфера – конус коалесценция прекращается, уже начиная с расстояния 0,6 нм. Анализируя данные, полученные в ходе моделирования, выяснилось, что форма конуса является самой неустойчивой формой в процессе плавления. Это объясняется тем, что атомы, находящиеся на вершине и в основании конуса, слабее связаны с наночастицей. После разрушения вершины и основания конуса наночастица формируется в цилиндр, затем образуется сфера [13].

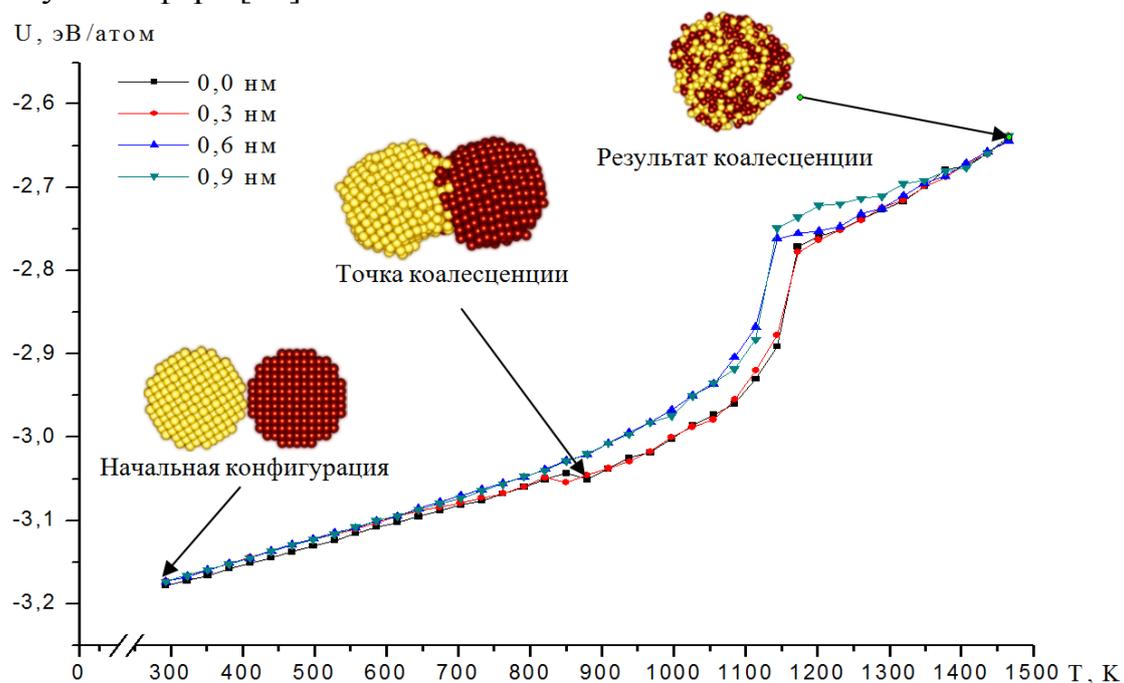


Рис. 1 Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии для двух наночастиц  $Cu_{627} - Cu_{627}$ , для различных значений первоначального расстояния между частицами. Мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,0 нм.

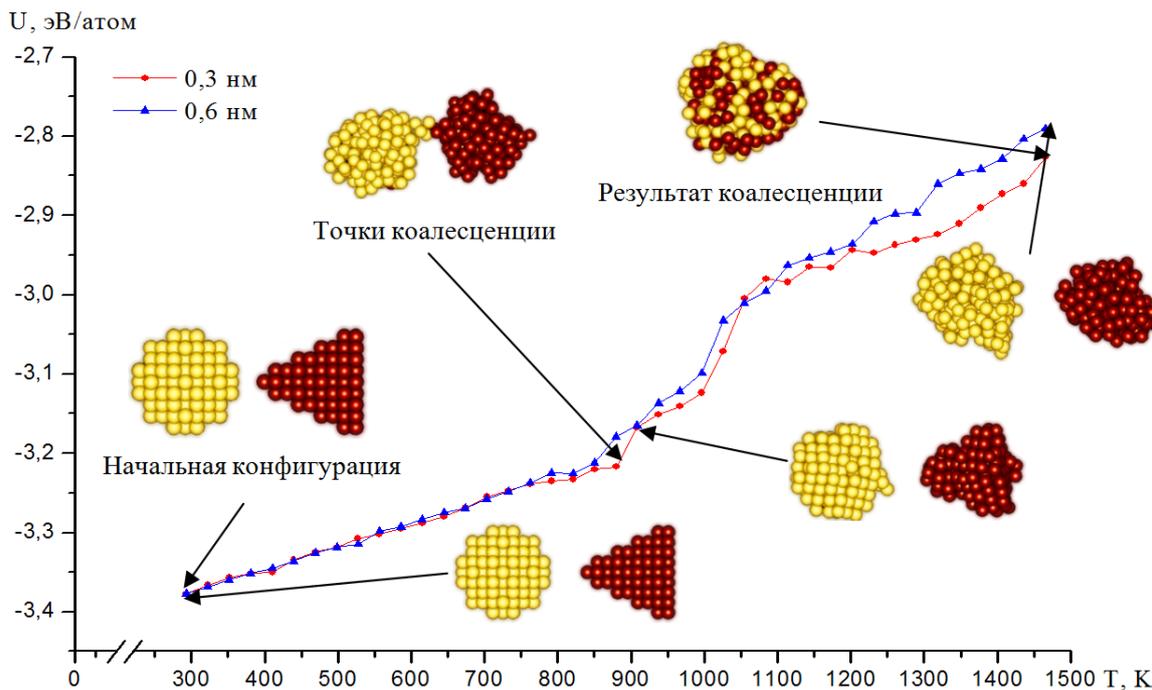


Рис. 2. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера-конус  $Au_{177} - Au_{141}$ , для различных значений первоначального расстояния между частицами. Мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,3 нм.

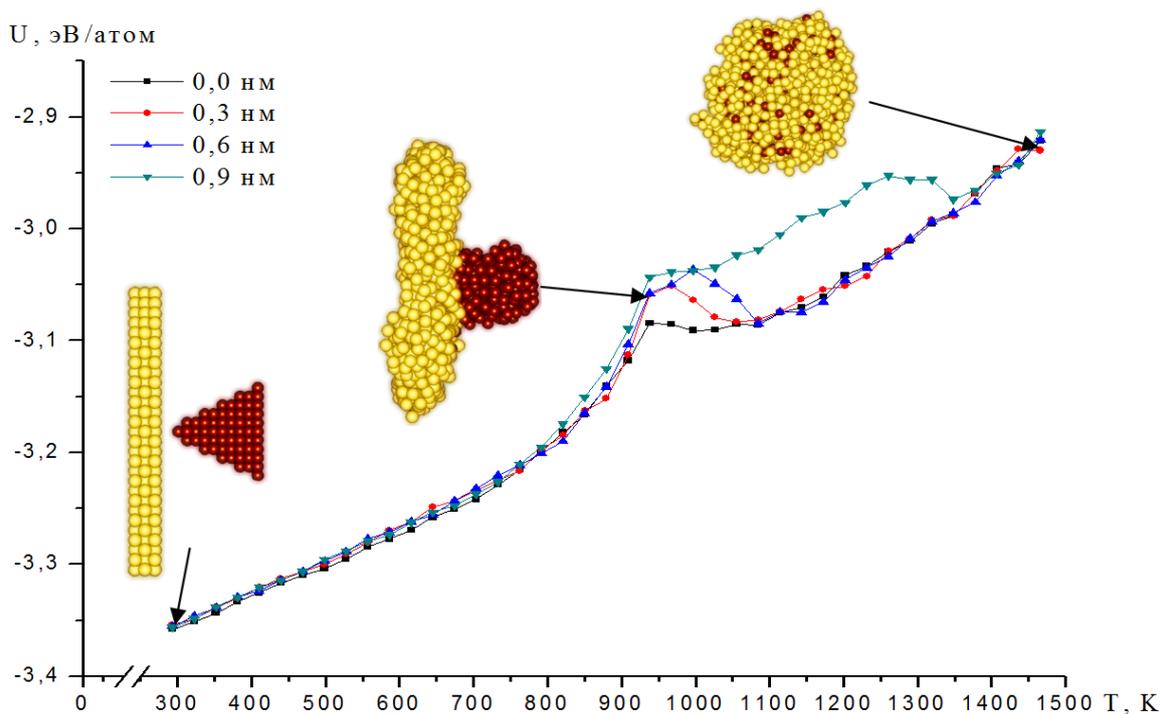


Рис. 3. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы плоскость-конус  $Au_{1237} - Cu_{193}$ , для различных значений первоначального расстояния между частицами. Мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,3 нм.

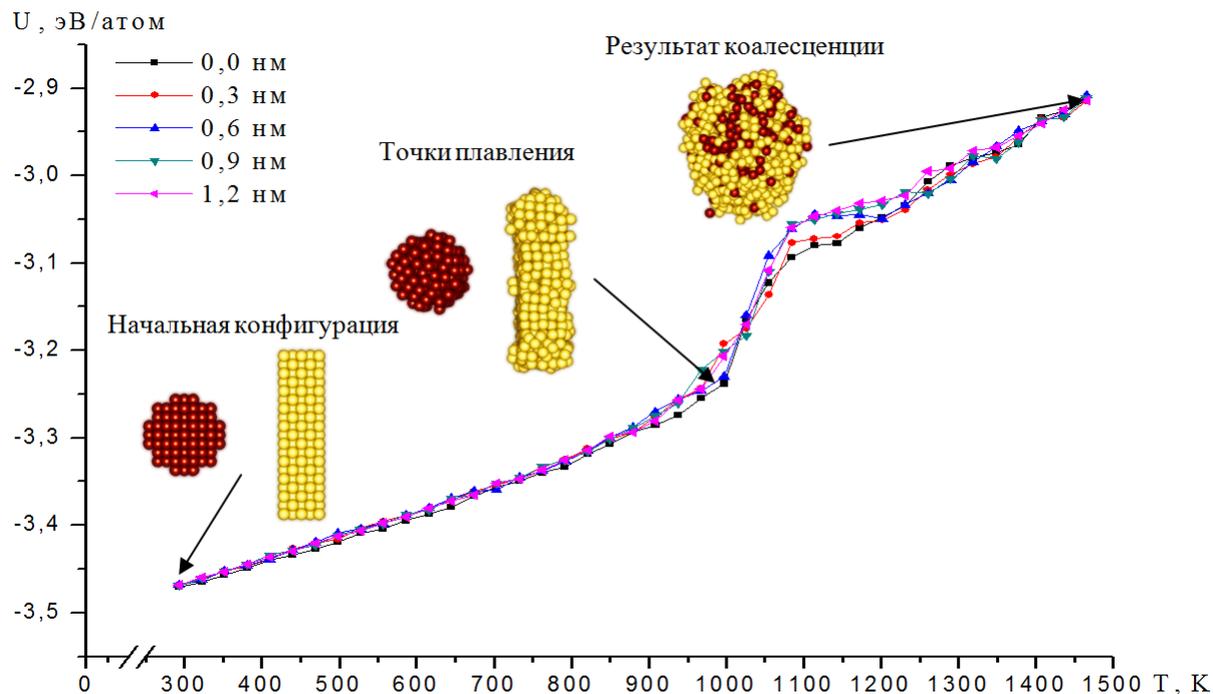


Рис. 4. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии системы сфера-плоскость  $Au_{177} - Au_{903}$ , для различных значений первоначального расстояния между частицами. Мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 1,2 нм.

На рис. 3 показаны мгновенные конфигурации системы плоскость–конус, значение первоначального расстояния между частицами 0,3 нм. Для такой системы были выбраны элементы золото и медь. По графикам видно, что процесс коалесценции во всех случаях происходит после фазового перехода кристалл – жидкость. Особенностью этого случая является наночастица золота, имеющая форму плоскости и содержащая 1237 атомов. После плавления, она превращается в большую сферу, и тем самым сокращает расстояние до второй наночастицы, поэтому коалесценция происходила и при расстоянии 0,9 нм.

Случай с системой сфера–плоскость (см. рис. 4) имеет схожие черты со случаем плоскость–конус, но в отличие от последнего в этой системе коалесценция происходила и при расстоянии между двумя наночастицами в 1,2 нм. До фазового перехода частицы спекались только, когда начальное расстояние составляло 0,0 нм.

По-видимому, такие результаты связаны с тем, что в зону контакта входят те наночастицы, расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала ( $< 6 \text{ \AA}$  [14]). Благодаря своему короткодействующему характеру металлическое взаимодействие проявляется в зоне непосредственного контакта наночастиц и отвечает

только за их слипание. Последнее означает, что вид металлического потенциала не влияет на особенности взаимного упорядочения наночастиц.

Кроме того, нами были рассчитаны значения первого координационного числа для того, чтобы определить характер фазового перехода кристалл – жидкость рассматриваемых систем. Температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают. На рисунках 5-8 показаны графики, для используемых нами систем наночастиц.

В Таблице 1 представлены данные для температур плавления и коалесценции систем с различным количеством частиц и расстояниями между ними. Проведенный анализ показывает, что при начальных расстояниях между нанокластерами в диапазоне от 0,0–0,3 нм процесс коалесценции происходит до начала процесса плавления. В тоже время как при начальных расстояниях, лежащих в диапазоне от 0,6 до 1,2 нм, процесс коалесценции частиц происходит уже после процесса плавления. Практически для всех исследованных нами систем, при начальном расстоянии между наночастицами 1,2 нм коалесценции не происходит.

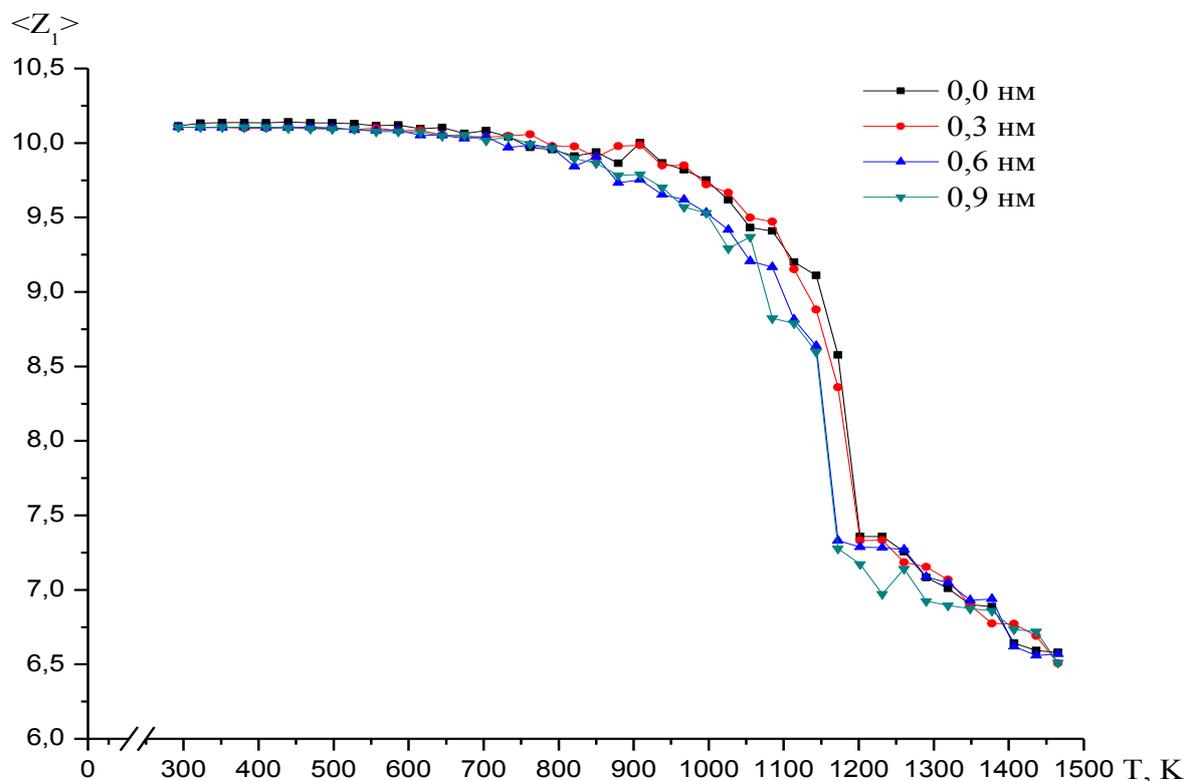


Рис. 5. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы  $Cu_{627} - Cu_{627}$  при различных значениях расстояния между частицами.

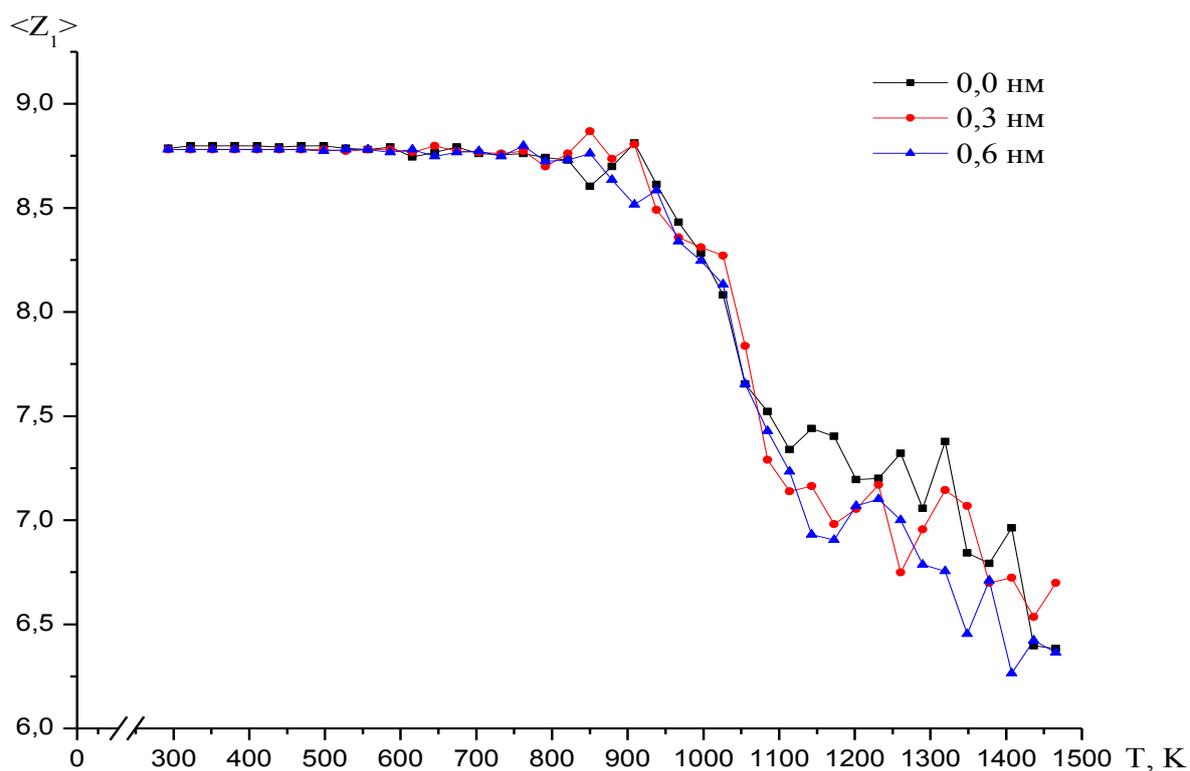


Рис. 6. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы  $Au_{177} - Au_{141}$  при различных значениях расстояния между частицами.

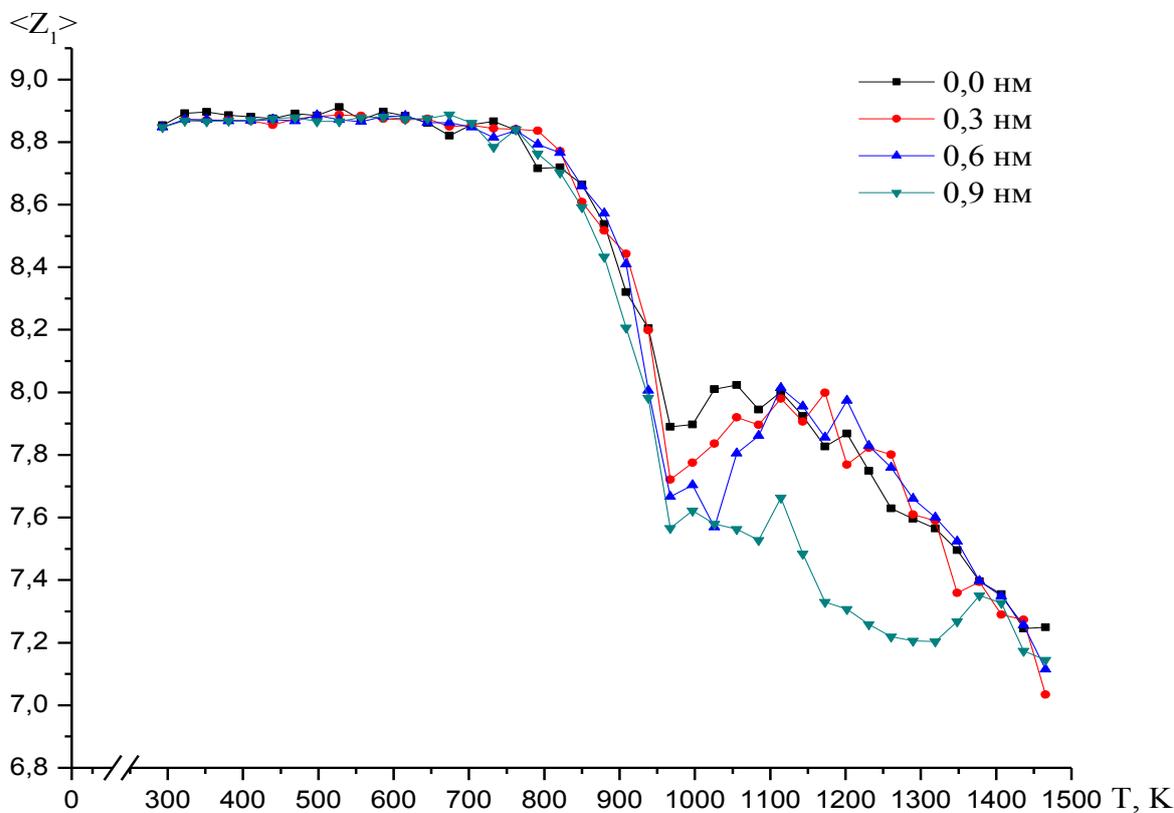


Рис. 7. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы  $Au_{1237} - Cu_{193}$  при различных значениях расстояния между частицами.

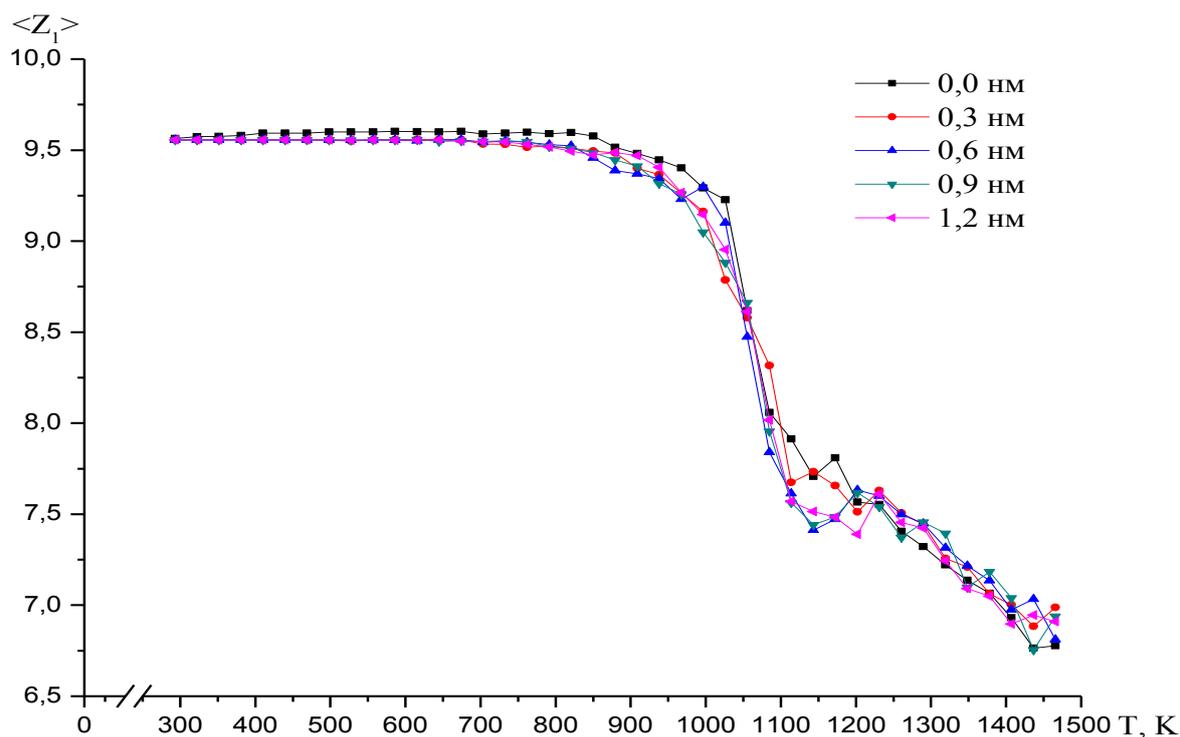


Рис. 8. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа системы  $Au_{177} - Au_{903}$  при различных значениях расстояния между частицами.

Таблица 1. Расчетные данные для температуры плавления и температуры коалесценции золота с разным количеством частиц и расстоянием между ними.

Система	$N$	$T_{melt}, K$	$d, \text{\AA}$	$T_{coal}, K$
Сфера–сфера $Cu_{627} - Cu_{627}$	1254	1143	0	351
			3	458
			6	1114
			9	1173
			12	-
Сфера–конус $Au_{177} - Au_{141}$	318	1026	0	850
			3	1084
			6	-
			9	-
			12	-
Плоскость–конус $Au_{1237} - Cu_{193}$	1430	820	0	351
			3	967
			6	996
			9	1261
			12	-
Сфера–плоскость $Au_{177} - Au_{903}$	1080	1026	0	469
			3	938
			6	1114
			9	1143
			12	1143

На основе моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло, с использованием потенциала Гупта, для систем, состоящих из нанокластеров золота и меди получены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии процессов плавления и коалесценции, анализ которых позволил получить соответствующие размерные зависимости для температур плавления и коалесценции, при различных значениях расстояния между нанокластерами. Показано, что самой неустойчивой формой с точки зрения сохранения структуры при коалесценции является конус, а самой стабильной формой является форма сферы. Также, проведенный анализ результатов работы показал, что ориентация решетки и форма наночастиц влияют на процесс последующей коалесценции систем и прочность образуемой манжеты, что является очень важным фактором для создания наноконтактов.

Для идентификации фазового перехода, также были получены температурные зависимости среднего первого координационного числа. При этом температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают.

Характер коалесценции существенно отличающихся по размеру частиц показывает, что геометрические размеры манжеты (двухгранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации. Кроме того, от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц. Очевидно, что на скорость протекания процесса коалесценции будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [16]. При этом следует помнить, что наличие межфазной границы является еще одним фактором способствующим устойчивости такого рода наносистем в рамках подхода, описанного нами [17]. Необходимо также отметить, что в процессе плавления и коалесценции существенным образом меняется структура частицы с меньшим числом атомов, притом, что ядро более крупной частицы может оставаться достаточно упорядоченным вплоть до окончания процесса предплавления. При этом очевидным является тот факт, что восстановление структуры, в случае охлаждения, будет иметь иные закономерности, нежели те, которые наблюдаются при плавлении и последующей кристаллизации одиночных наночастиц [5, 10-12, 13].

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 12-03-31593-мол-а, № 13-03-00119-а).*

### Библиографический список:

1. **Клавсюк, А.Л.** Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2237-2241.
2. **Клавсюк, А.Л.** Исследование механических свойств палладиевых наноконтактов методом молекулярной динамики / А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т. 91. – Вып. 3. – С. 169-172.
3. **Смелова, Е.М.** Атомная и электронная структуры смешанных проводов *Au* и *Co*. Исследование методом первопринципной молекулярной динамики / Е.М. Смелова, К.М. Цысарь, Д.И. Бажанов, А.М. Салецкий // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 93. – Вып. 3. – С. 144-147.
4. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
5. **Соколов, Д.Н.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
6. **Metropolis, N.** Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // *Journal of Chemical Physics*. – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.
7. **Yu, X.** Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B*. – V. 52. – № 3. – P. 2102-2106.
8. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 5. – С. 109-112.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // *Расплавы*. – 2012. – № 5. – С. 88-94.
10. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
11. **Соколов, Д.Н.** Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // *Вестник ТвГУ. Серия «Физика»*. – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов и др. // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
13. **Бандин, А.Е.** Зависимость температуры плавления наночастиц от ее формы на примере наночастиц титана / А.Е. Бандин, С.А. Безносюк // *Известия Алтайского государственного университета*. – 2011. – № 3-2 (71). – С. 127-130.
14. **Komarov, P.V.** Computer simulation of the assembly of gold nanoparticles on DNA fragments via electrostatic interaction / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur //

Journal of Chemical Physics – 2008. – V. 128. – № 15. – P. 124909-1-124909-11.

15. **Соколов, Д.Н.** Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров; под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2010. – Вып. 2. – С. 129-138.

16. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876.

17. **Samsonov, V.M.** A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – № 2. – P.344-354.

УДК 544.777 + 544.137

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИТЕОБРАЗНЫХ АГРЕГАТОВ  
ФОРМИРУЕМЫХ МОЛЕКУЛАМИ МЕРКАПТИДА СЕРЕБРА  
МЕТОДОМ ЛАНЖЕВЕНОВСКОЙ ДИНАМИКИ**

П.В. Комаров<sup>1,2</sup>, П.М. Пахомов<sup>1</sup>, С.Д. Хижняк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет

170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН

119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28

p000110@tversu.ru

**Аннотация:** С помощью метода Ланжевендовской динамики выполнено изучение стабильности сформированных из молекул меркаптида серебра нитеобразных агрегатов, которые предположительно образуются на поздней стадии созревания цистеин-серебряного раствора и формируют структурную гель-сетку, связывающую растворитель.

**Ключевые слова:** гидрогель, компьютерное моделирование.

За последнее десятилетие отмечается рост числа публикаций, посвященных изучению механизмов самосборки малых молекул в различных растворителях в агрегаты вытянутой формы, такие как стержни, ленты, спирали, трубки и нити. Когда эти структуры являются достаточно длинными и переплетенными, они формируют пространственные сетки различной топологии, которые могут связывать молекулы растворителя [1-4]. Хотя структурные особенности формирующихся агрегатов на молекулярном уровне практически не изучены, существует сложившееся мнение, что за формирование пространственной гель-сетки в воде и органических растворителях отвечают следующие факторы: 1) наличие у молекул хиральных центров; 2) наличие разноименно заряженных функциональных групп, например,  $-NH_3^+$  и  $-C(O)O^-$ ; 3) способность формировать водородные связи; 4)  $\pi-\pi$ -стекинг-взаимодействие между ароматическими циклами; 5) образование полимерных металлокомплексов.

Одним из интересных примеров гелеобразующих водных растворов низкомолекулярных соединений является водный раствор цистеина и нитрата серебра (цистеин-серебряный раствор, ЦСР, см. рис. 1). Данная смесь демонстрирует способность к формированию тиксотропного геля даже при относительно малых концентрациях реагентов ( $\sim 3$  ммоль/л) [5]. Экспериментальное и теоретическое изучение процесса гелеобразования в ЦСР [5-8] дает нам основания полагать, что на начальной стадии, при смешивании растворов цистеина и  $AgNO_3$ , образуется меркаптим серебра (МС). Данный факт подтверждается методами УФ-спектроскопии [5].

Однако дальнейшие процессы, приводящие к формированию пространственной гелевой сетки, остаются неясными.

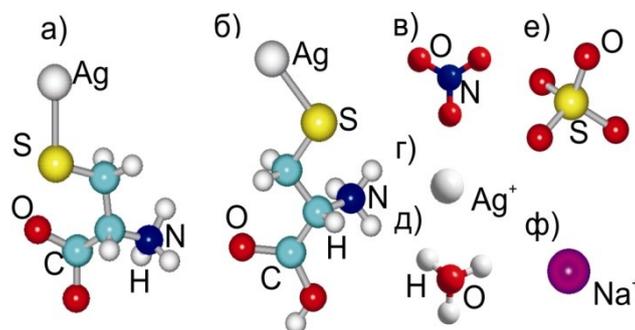


Рис. 1. Визуализация структуры молекул и ионов, задействованных в атомистической модели ЦСР: а) МС в форме цвиттериона (МСI), б) МС в форме катиона (МСII), в)  $NO_3^-$ , г)  $Ag^+$ , д)  $H_3O^+$ , е)  $SO_4^{2-}$ , ф)  $Na^+$ .

Теоретическое изучение структурообразования в ЦСР, выполненное в рамках метода квантовой химии ZINDO/1 [9] показало, что молекулы МС могут образовывать цепные структуры высокой степени упорядоченности. Они возникают благодаря водородным связям (за счет карбоксильных групп) и донорно-акцепторному взаимодействию атомов серы и серебра, принадлежащих соседним молекулам МС. Наличие таких координационных связей позволяет классифицировать выявленные цепные агрегаты как полимерные супрамолекулярные комплексы. Однако, в силу ограничений, налагаемых использованным методом, в работе [7] влияние молекул растворителя было выполнено лишь по методу возмущений, а частицы МС рассматривали как незаряженные молекулы. Дальнейшее изучение ЦСР в рамках метода атомистической молекулярной динамики [8] было выполнено с явным учетом, как молекул растворителя, так и низкомолекулярных ионов  $NO_3^-$ ,  $Ag^+$  и  $H_3O^+$ . Частицы МС были введены в модель с диссоциированными карбоксильными группами, т.е. в форме анионов. В работе [8] было показано, что молекулы МС в растворе формируют кластеры двух типов: нитевидной и сферической морфологии. Изучение эволюции ЦСР на больших временных масштабах ( $\sim 1$  нс) показало, что кластеры МС могут постепенно сливаться и формировать агрегаты вытянутой формы. Дальнейшее исследование стабильности протяженных нитевидных структур, состоящих из молекул МС, упорядоченных вдоль одной линии, и повторяемых через периодические граничные условия, показало, что такие агрегаты постепенно разрушаются вследствие теплового движения молекул. Данный факт можно объяснить тем, что энергия координационных связей соседних молекул МС сопоставима с энергией теплового движения растворителя.

В продолжение ранее начатых работ мы провели исследование надмолекулярной организации МС в разбавленном растворе в рамках метода Ланжевендовской динамики. Как было отмечено выше, молекулы МС могут формировать протяженные нитевидные агрегаты. Цель данной работы состояла в изучении стабильности различных нитеобразных агрегатов в зависимости от способа взаимного упорядочения молекул МС (см. рис. 2, 3). В разработанной атомистической модели мы явно учитываем все низкомолекулярные компоненты раствора за исключением молекул воды, чтобы иметь возможность проследить эволюцию системы на больших интервалах времени моделирования. Дополнительно мы ввели в нашу модель ионы электролита  $Na^+$  и  $SO_4^{2-}$ , которые добавляют в созревший ЦСР для инициирования гелеобразования.

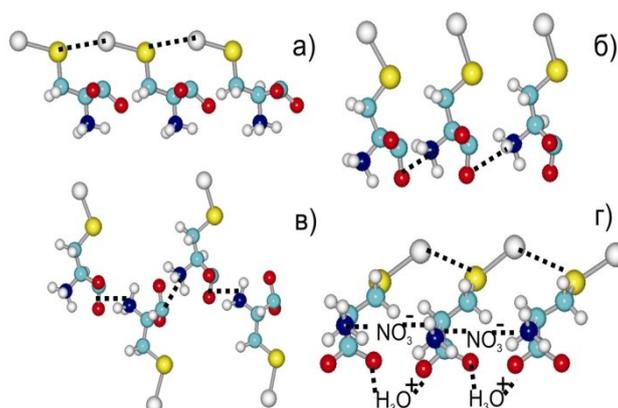
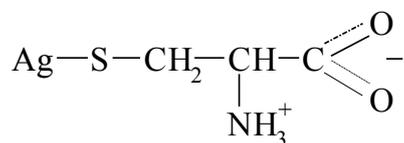
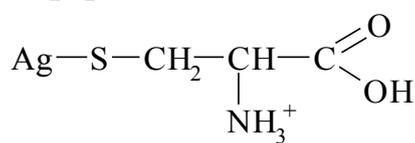


Рис. 2. Схематическое изображение начального упорядочения молекул МС в одномерных нитеобразных агрегатах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые межатомные связи, способные стабилизировать такие молекулярные цепочки: а) взаимодействие атомов серы и серебра, б) и в) диссоциированной карбоксильной группы и протонированной аминогруппы, в) атомов серебра и серы, карбоксильных групп с ионами гидроксония и аминогрупп с ионами  $NO_3^-$ .

Опираясь на новые данные по количественному анализу химического состава ЦСР мы используем две формы МС:



*МCI*



*МCII*

*МCI* представляет собой цвиттер-ион, *МCII* – катион. Количественно молекулы первой и второй формы вводятся в модель в соотношении 4:1, учитывая *pH* ЦСР и константу диссоциации карбоксильной группы. Мы явно учитываем следующие низкомолекулярные ионы:  $NO_3^-$ ,  $Ag^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,

$Na^+$  и гидроксоний ( $H_3O^+$ ). Они образуются на разных стадиях гелеобразования в ЦСР вследствие формирования молекул МС, диссоциации их карбоксильных групп, а также диссоциации солей  $AgNO_3$  и  $Na_2SO_4$ . Структура всех составляющих модели ЦСР показана на рис. 1.

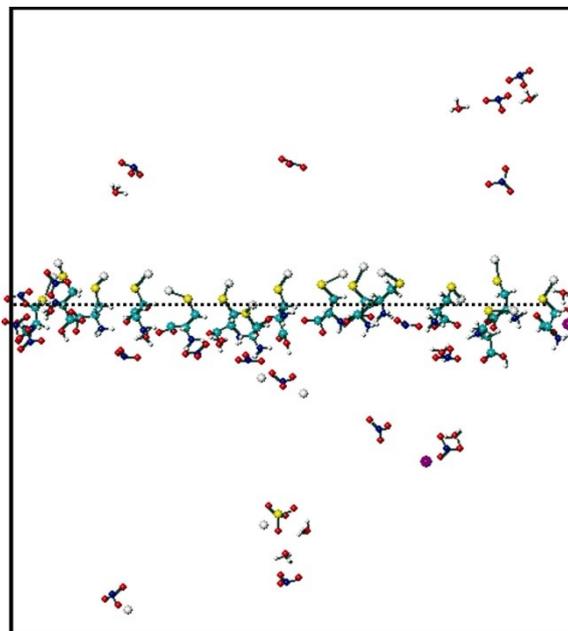


Рис. 3. Мгновенный снимок модели ЦСР после завершения процедуры начальной подготовки,  $N=15$ . Пунктиром показана ось  $OX$ , вдоль которой производилось построение одномерной цепочки. Начальное расположение молекул МС, до оптимизации их относительного расположения, соответствует варианту (б) рис. 2.

Каждая молекула или ион приписывается к своей подсистеме. Общее число молекул или атомов в каждой из подсистем определяется следующими параметрами:  $N_{MCI}$  – число молекул меркаптида серебра в форме I;  $N_{MCII}$  – число МС в форме II;  $N_{NO_3}$  – количество ионов  $NO_3^-$ ,  $N_{Ag} - Ag^+$ ,  $N_{H_3O} - H_3O^+$ ,  $N_{SO_4} - SO_4^{2-}$  и  $N_{Na} - Na^+$ . Между этими параметрами существует взаимосвязь. Предполагается, что одна молекула МС образуется из одной молекулы цистеина и одной молекулы нитрата серебра в условиях избытка нитрата серебра. Как было уже отмечено выше, количество молекул  $MCI$  и  $MCII$  определяется как 4:1. Избыток  $AgNO_3$  задавался из пропорции, что на 3 молекулы МС приходится одна избыточная молекула соли серебра. Такое соотношение было выбрано исходя из экспериментальных данных по определению концентрационных зависимостей гелеобразования в ЦСР. Например, в работе [5] приводятся следующие концентрации для L-цистеина, нитрата серебра и сульфата натрия: 3,08, 3,85, и 0,2 ммоль/л. Ориентируясь на эти значения, мы

полагаем, что  $N_{NO_3} = (N_{MCI} + N_{MCI}) + (N_{MCI} + N_{MCI}) / 3$  и  $N_{Ag} = (N_{MCI} + N_{MCI}) / 3$ . Поскольку ионы  $H_3O^+$  образуются в результате диссоциации групп  $-SH$  и  $-C(O)OH$  молекул цистеина, с последующим образованием цвиттер-иона  $MC$ , их количество равно  $N_{H_3O} = N_{MCI}$ . Число молекул электролита задавалось как  $N_{SO_4} = N_{NO_3} / 20$ . Таким образом, чтобы определить число молекул и ионов всех подсистем достаточно задать суммарное число молекул  $MC$   $N$ . Тогда  $N_{MCI} = 0,8N$ ,  $N_{MCI} = 0,2N$ ,  $N_{NO_3} = 4/3N$ ,  $N_{Ag} = N/3$ ,  $N_{H_3O} = 0,8N$ ,  $N_{SO_4} = N/15$ ,  $N_{Na} = 2N/15$ . Заметим, что суммарный заряд всех заряженных групп в модели является нулевым.

Изучение эволюции ЦСР при постоянной температуре  $T = 300K$  и объеме (NVT ансамбль) было выполнено в рамках метода Ланжевеновской динамики. Движение атомов молекул и ионов определяется решением системы динамических уравнений:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U - m_i \kappa \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i^{(C)}, \quad i = 1..M, \quad (1)$$

где  $M$  – общее число атомов в модели,  $m_i$  – масса  $i$ -го атома,  $\mathbf{r}_i$  – его радиус вектор,  $\kappa$  – коэффициент трения ( $\kappa = k_B T / m_i D$   $nc^{-1}$ , здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $D$  – коэффициент самодиффузии молекул воды). Слагаемые, входящие в правую часть уравнения (1) описывают, соответственно, силу, действующую на  $i$ -й атом со стороны других атомов, взаимодействие с фоновым растворителем (сила трения) и с тепловым резервуаром  $\mathbf{F}_i^{(C)}$  (стохастическая броуновская сила или тепловой шум). Коэффициент трения определяет вязкость среды и, тем самым, позволяет косвенно учесть влияние молекул растворителя на динамику молекул и ионов. Стохастическая сила рассчитывается как  $\delta$ -коррелированный по времени, гауссовский случайный процесс, подчиняющийся флуктуационно-диссипативной теореме [10], поэтому первый и второй моменты для  $\mathbf{F}_i^{(C)}$  удовлетворяют следующим соотношениям

$$\langle \mathbf{F}_i^{(C)}(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{F}_i^{(C)}(t) \mathbf{F}_j^{(C)}(t + \tau) \rangle = 2\kappa \frac{k_B T}{m_i} \delta_{ij} m_i m_j \delta(\tau), \quad (2)$$

угловые скобки обозначают усреднение по времени,  $\kappa \frac{k_B T}{m_i} \delta_{ij}$  – тензор диффузии, который определяет интенсивность теплового шума в системе. Наличие случайной силы превращает все динамические переменные в случайные величины. В нашей модели полная потенциальная энергия системы  $U$  вычислялась на основе параметризации валентно-силового поля (ВСП) AMBER99 [11]. Расчет отсутствующих силовых констант в

выбранном ВСП и парциальных зарядов атомов был выполнен в рамках метода квантовой химии ZINDO/1. Методика проведения таких расчетов подробно изложена в работе [6,7,8].

Для интегрирования системы уравнений движения (1) была использована стандартная «leap-frog» версия алгоритма Верле [12] с шагом 1  $\text{фс}$ . Радиус обрезки короткодействующих сил полагался равным 15  $\text{Å}$ . Вычисление электростатического взаимодействия выполнялось по методу Эвальда [12] с параметром  $\alpha = 0,3451 \cdot \text{Å}^{-1}$ . Диэлектрическая проницаемость среды была задана равной 80, поскольку мы не явно выполняем учет фонового растворителя.

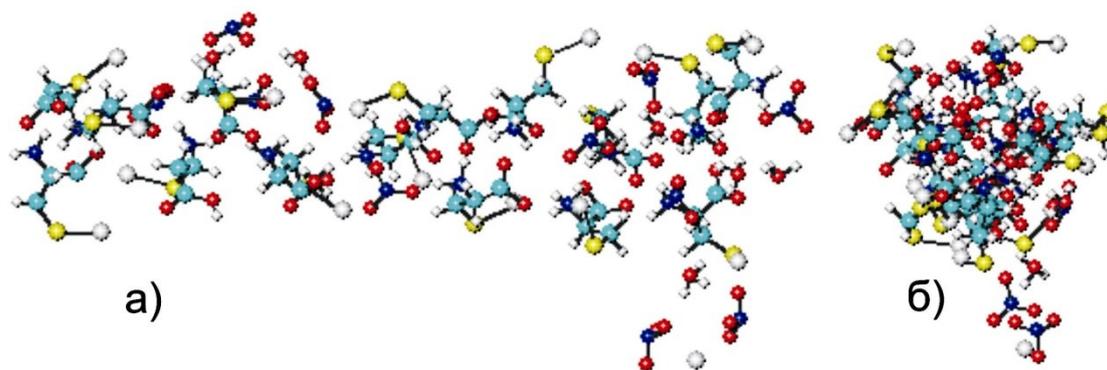


Рис. 4. Мгновенные снимки образующихся агрегатов после распада одномерных нитевидных структур, построенные в двух проекциях: а) вдоль оси, соединяющей наиболее удаленные атомы агрегата, б) перпендикулярно этой оси. Число молекул МС равно 15.

Как было отмечено выше, в данной работе мы изучали стабильность протяженных нитеобразных агрегатов в зависимости от способа начального упорядочения молекул МС. Для формирования одномерных последовательностей молекулы МС генерировались внутри цилиндрической полости, ориентированной вдоль оси  $Ox$ , на равном расстоянии друг от друга. Используемая взаимная ориентация молекул в цепочках схематически показана на рис. 2. Относительное расстояние между молекулами выбиралось таким образом, чтобы обеспечить близкое взаимное расположение молекул, с одной стороны, и избежать перекрытия их атомов, с другой стороны. Выбор начальных ориентаций молекул МС (см. рис. 2) определялся тем, что в ходе моделирования мы хотели проверить роль разных функциональных групп в стабилизации цепных агрегатов, а именно взаимодействия: а) атомов серы и серебра в соседних по цепочке молекулах, б) и в) групп  $-C(O)O^-$  и  $-NH_3^+$  при различной взаимной ориентации молекул, г) взаимодействия атомов серы и серебра, карбоксильных групп через ионы гидроксония, и аминогрупп через ионы  $NO_3^-$ . Непосредственно для численных расчетов было взято 15 молекул МС

в первой и второй формах. Количество остальных составляющих модели ЦСР определялось на основании соображений, описанных выше.

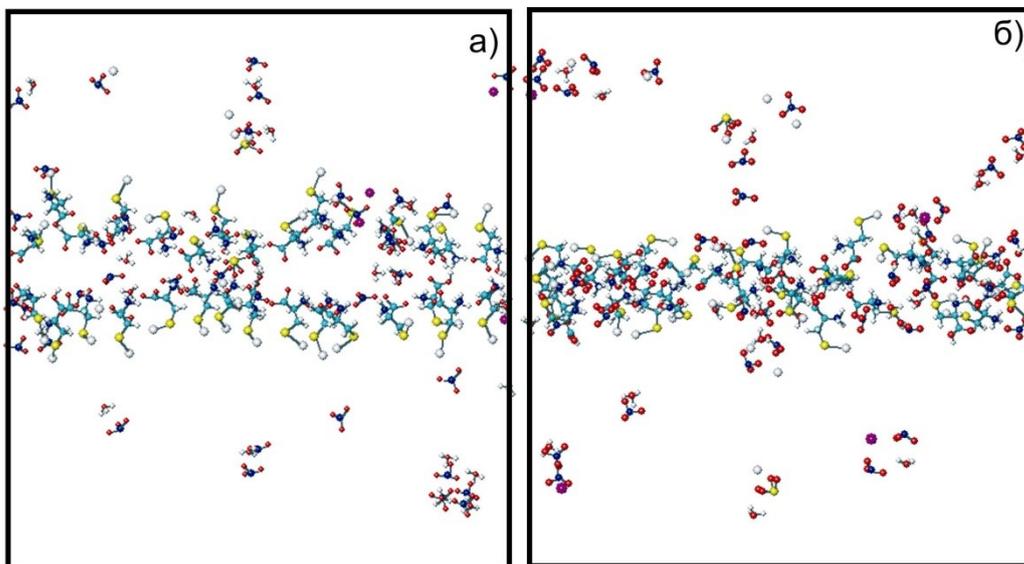


Рис. 5. Мгновенные снимки а) начального и б) конечного (по истечении 0,1 мкс времени моделирования) состояний лентообразного агрегата, построенного из двух параллельных цепочек молекул МС. Начальное упорядочение МС в каждой из цепочек отвечает случаю (б) рис. 2.

При создании нитевидных конфигураций (а), (б) и (в) рис. 2 после размещения молекул в агрегате выполнялась короткая прогонка модели в течение 10 пс с участием только молекул нитеобразного агрегата для оптимизации их взаимного упорядочения без учета периодических граничных условий. Затем сформированная структура помещалась в кубическую ячейку моделирования с периодическими граничными условиями. Размер ребра ячейки выбирался таким образом, чтобы создаваемые нитеобразные агрегаты укладывались между двумя противоположными гранями ячейки. Размер граней варьировался в зависимости от начального упорядочения от 50 до 55 Å. После в ячейку вводились остальные компоненты модели, показанные на рис. 1. Выбор начальных координат ионов определялся случайным образом. Далее выполнялось уравнивание подсистемы ионов при фиксированном положении молекул МС. Время наступления равновесия для подсистемы ионов фиксировалось по стабилизации полной потенциальной энергии системы  $U(t)$  и отсутствию дрейфа ее среднего значения в течение 100 пс. При создании нитевидного агрегата с взаимным упорядочением типа (г), см. рис. 2, в непосредственной близости от карбоксильных групп и аминогрупп размещалось по 14 ионов  $H_3O^+$  и  $NO_3^-$ . Заметим, что положение частиц МСI и МСII внутри нитевидных агрегатов выбиралось

случайным образом. Всего для каждого из описанных выше способов взаимного упорядочения было сгенерировано по три варианта модели ЦСР для анализа влияния начальной конфигурации на конечное состояние системы. На рис. 3 показан мгновенный снимок с примером начальной конфигурации модели раствора, содержащей нитеобразный агрегат.

Подготовленные начальные состояния ЦСР с различными вариантами начального упорядочения молекул МС, показанными на рис. 2, были использованы для изучения стабильности цепных агрегатов. Следует заметить, что в условиях NVT ансамбля ( $T, V = \text{const}$ ) оценку стабильности системы необходимо производить на основании вычисления свободной энергии системы, которая является в этом случае термодинамической характеристикой. Поскольку вычисление свободной энергии представляет собой достаточно сложную задачу, основным инструментом нашего анализа было сравнение хода эволюции выбранных систем на больших интервалах времени. В данной работе в отдельных случаях максимальное время моделирования достигало 0,1 мкс. Координаты атомов, образующих все подсистемы модели, сохранялись в файлах траекторий через каждые 50 пс для последующего анализа хода эволюции систем.

Как показывает выполненное моделирование, все подготовленные нитевидные конфигурации постепенно распадаются на временных интервалах порядка 1 нс с образованием одного или нескольких кластеров. Визуальный анализ файлов траекторий позволяет пошагово проследить процесс эволюции нитеобразных агрегатов с течением времени. Распад всех агрегатов происходит по примерно той же схеме, что и в работе [8]. В ходе эволюции молекулы МС стремятся сблизиться друг с другом и сформировать лентообразную структуру. Анализ строения таких агрегатов показывает, что аминные и гидроксильные группы молекул МС, расположенных по разные стороны оси симметрии ленты, преимущественно ориентированы во внутреннюю часть агрегата (т.е. к оси симметрии), а группы  $-SAg$  образуют ее боковые стороны. При таком взаимном расположении молекул МС формируется множество перекрестных водородных связей между  $-NH_3^+$  и  $-C(O)O^-$  группами соседних молекул. Также в составе лентообразных структур наблюдаются ионы  $NO_3^-$ ,  $H_3O^+$  и  $Ag^+$ , которые координируются, соответственно, аминными и карбоксильными группами. В результате такой перегруппировки в нитеобразном агрегате возникают «перетяжки», заполненные только ионами  $NO_3^-$  и  $H_3O^+$ . В ходе дальнейшей эволюции нитеобразные агрегаты продолжают стягиваться в лентообразные структуры, что сопровождается постепенным разрушением ионных перетяжек. Как правило, если начальное расположение молекул МС было

подготовлено по схеме (а), изображенной на рис. 2, после разрушения нитеобразного агрегата формируется 2-3 лентообразных кластера МС. В остальных случаях начального упорядочения в ячейке моделирования образуется только один агрегат, который сохраняет свою форму на достаточно больших интервалах времени (порядка 0,1 мкс). Характерный вид образующегося агрегата из молекул МС показан на рис. 4, его длина составляет  $36\text{ \AA}$ , а диаметр  $16\text{ \AA}$ .

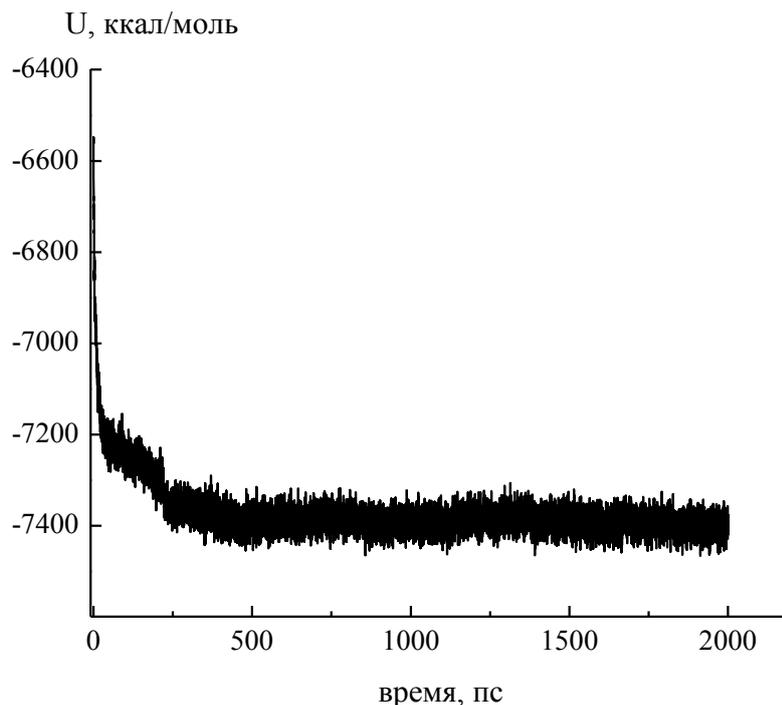


Рис. 6. Полная потенциальная энергия системы как функция времени для нитевидного агрегата, изображенного на рис. 5.

Поскольку структуры, аналогичные изображенной на рис. 4, демонстрируют тенденцию оставаться стабильными без существенной внутренней перестройки в течение продолжительного интервала времени, было сделано предположение, что бесконечные нитеобразные агрегаты, построенные на их основе посредством повторения базовой структуры через периодические граничные условия, будут устойчивыми. Для проверки этой гипотезы был построен нитеобразный агрегат на основе двух параллельно расположенных вдоль оси  $Ox$  цепочек молекул МС. Начальное упорядочение МС в каждой из цепочек отвечало случаю (б), показанному на рис. 2. При этом аминные и гидроксильные группы молекул МС были ориентированы к оси  $Ox$  таким образом, чтобы группы  $-S-Ag$  могли сформировать внешние края агрегата, как это показано на рис. 5а. Общее число молекул МС равнялось 30. Размер ребра ячейки моделирования был зафиксирован равным  $52\text{ \AA}$ . Вся процедура подготовки

«нового» нитеобразного агрегата производилась в рамках методики, описанной выше, для случаев начального упорядочения МС (а), (б) и (в), показанных на рис. 2 и описанных выше. Всего для проведения расчетов было сгенерировано три новых варианта нитеобразных агрегатов с лентообразным упорядочением молекул МС. Они использовались в качестве стартовых для проведения моделирования в условиях NVT ансамбля при  $T = 300K$ . Общее время моделирования составляло 0,1 мкс. Оказалось, что все построенные агрегаты не распадаются на достигнутых временах моделирования. Пример мгновенного снимка конечного состояния одного из таких агрегатов показан на рис. 5 б. На рис. 6 показан график зависимости полной потенциальной энергии системы, изображенной на рис. 5, в зависимости от времени на интервале от 0 до 2 нс. Как видно из рис. 6, энергия системы убывает в течение первых 0,1 нс, затем она стабилизируется и флуктуирует около хорошо определяемой средней величины. На интервалах времени от 2 нс до 0,1 мкс с системой не происходит заметных изменений, это позволяет сделать предположение, что такие агрегаты будут стабильными и на больших временных интервалах. Анализ строения полученных конечных состояний показывает, что их организация в целом подобна кластерам, образующимся в результате распада цепочек с начальным упорядочением (б), (в) и (г) (см. рис. 2). Средний диаметр нитей в конечном состоянии составляет примерно 16Å.

Таким образом, результаты выполненного моделирования показывают, что одномерные цепочки МС обнаруживают тенденцию к распаду на отдельные кластеры лентообразной морфологии. Стартовые состояния, построенные из двух параллельно расположенных цепочек МС (рис. 5 а), приводят к образованию стабильных нитеобразных агрегатов с лентообразным упорядочением молекул МС. Их стабильность обеспечивается многочисленными перекрестными водородными связями, образующимися между аминными и карбоксильными группами соседних молекул. Предположительно именно такие структуры образуются в ЦСР на поздних стадиях гелеобразования, когда образуется гель-сетка. Однако выполненные исследования не дают пока ясного ответа на вопрос о роли избыточных ионов серебра и электролита. Возможно, что роль ионов серебра заключается в дополнительной стабилизации выявленных агрегатов, т.к. они наблюдаются во внутренней части нитей и преимущественно координируются карбоксильными группами. Относительно ионов электролита можно сделать предположение, что они сшивают нитеобразные агрегаты в трехмерную гель-сетку.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках двух гос. заданий ТвГУ, проект № 3.18.41.2011 и приказ № 2596 от 3.11.2011 г. Авторы также выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС-100k.*

### **Библиографический список:**

1. **Esch, J.V.** Low molecular weight gelators for organic solvents / Esch J.V., Schoonbeek F., M. Loos, E.M. Veen, R.M. Kellogg, B.L. Feringa; ed. by R. Ungaro, E. Dalcanale // *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going*. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers. – 1999. – V. 527. – P. 233-259.
2. **Terech, P.** Low-molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels / P. Terech, R.G. Weiss // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97. – № 8. – P. 3133-3159.
3. **Fuhrhop, J.-H.** Fluid and solid fibers made of lipid molecular bilayers / J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich // *Chemical Reviews*. – 1993. – V. 93. – № 4. – P. 1565-1582.
4. **Schnur, J.M.** Lipid tubules: a paradigm for molecularly engineered structures / J.M. Schnur // *Science*. – 1993. – V. 262. – № 1540. – P. 1669-1676.
5. **Пахомов, П.М.** Изучение процесса гелеобразования в водных растворах цистеина и нитрата серебра / П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, М.В. Лавриенко, W. Nierling, M.D. Lechner // *Коллоидный журнал*. – 2004. – Т. 66. – № 1. – С. 73-79.
6. **Пахомов, П.М.** Супрамолекулярные гели: монография / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. – Тверь: Тверской государственный университет. – 2011. – 272 с.
7. **Комаров, П.В.** Формирование наноразмерных супрамолекулярных агрегатов в растворах цистеина и нитрата серебра / П.В. Комаров, И.П. Санников, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3. – № 11-12. – С. 82-87.
8. **Комаров, П.В.** Изучение формирования нанокластеров меркаптида серебра в цистеин-серебряном растворе методом атомистической молекулярной динамики / П.В. Комаров, В.Г. Алексеев, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5. – № 1-2. – С. 5-13.
9. **Bingham, R.C.** Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method / R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo // *Journal of American Chemistry Society*. – 1975. – V. 97. – № 6. – P. 1285-1293.
10. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Часть 1. – Издание 5-е. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2001. – 616 с.
11. **Cornell, W.D.** A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules / W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly et al. // *Journal of American Chemistry Society*. – 1995. – V. 117. – № 19. – P. 5179-5197.
12. **Allen, M.P.** Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley – UK: Oxford: Clarendon Press, 1989. – 385 p.

УДК 541.67:546.171.8:537.226:537.634

## ВАКАНСИОННЫЙ КЛАСТЕР В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЗИДА СЕРЕБРА

Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур, В.И. Крашенинин, Е.В. Сугатов  
*Кемеровский государственный университет*  
650043, Кемерово, ул. Красная, 6  
*specproc@kemsu.ru*

**Аннотация:** В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований образования вакансионного кластера в нитевидных кристаллах азидов серебра. Показана роль вакансионного кластера в реакционной способности данных материалов. Предложены способы управления временем образования вакансионного кластера.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы азидов серебра, вакансионный кластер, реакционная способность, примесные дефекты, дислокации.

В настоящее время азиды тяжелых металлов используются в качестве модельных объектов в химии твердого тела. Азид серебра ( $AgN_3$ ), как и все азиды металлов, является высокочувствительным материалом к различным видам энергетических воздействий и разлагается с выделением газа-азота и образованием металла. При этом обычно измеряют количество выделившегося газа и строят зависимость степени разложения в анионной подрешетке от времени [1].

Ранее обнаружено, что наиболее интенсивно реакция разложения, инициированная каким либо видом энергетического воздействия (электрическое, магнитное поля, УФ-облучение), протекает в определенных областях, пространственно совпадающих с выходом краевых дислокаций на поверхность кристалла азидов серебра. Среди авторов, исследующих медленное разложение кристаллов азидов тяжелых металлов, существует представление о том, что реакция разложения в анионной подрешетке происходит при локализации двух дырок на катионной вакансии [1]. Азид серебра дефектен по Френкелю преимущественно подвижными междоузельными катионами серебра ( $Ag^+$ ). Поверхность кристаллов азидов серебра заряжена положительно, а приповерхностная область обогащена отрицательно заряженными катионными вакансиями ( $V_k^-$ ). Кроме того, в нитевидных кристаллах азидов серебра, выращенных по методике Ф.И. Иванова, описанной в работе [1], с размерами  $10 \times 0,1 \times 0,03$  мм<sup>3</sup> имеется 1–2 винтовых дислокации, по которым происходит их рост. Также в данных кристаллах возможно наведение краевых дислокаций (до 12 штук). Исходная концентрация примеси ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) составляет  $10^{16} - 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. В свою очередь, концентрация анионных и катионных вакансий определяется

концентрацией примеси в азиде серебра и должна определяться концентрацией двухзарядных катионов, например,  $Pb^{2+}$ .

Известно, что линии краевых дислокаций в нитевидных кристаллах азида серебра отрицательно заряжены [2], поэтому при введении свежей дислокации, положительно заряженные точечные дефекты в течение некоторого времени формируют вокруг нее атмосферу Коттрелла, в результате этого в приповерхностной области нитевидного кристалла на глубине  $\approx 5 \div 10$  мкм образуется рыхлая структура – вакансионный кластер (ВК) (см. рис. 1). Катионные вакансии образуют комплексы с положительно заряженной примесью ( $C^+V_k^-$ ).

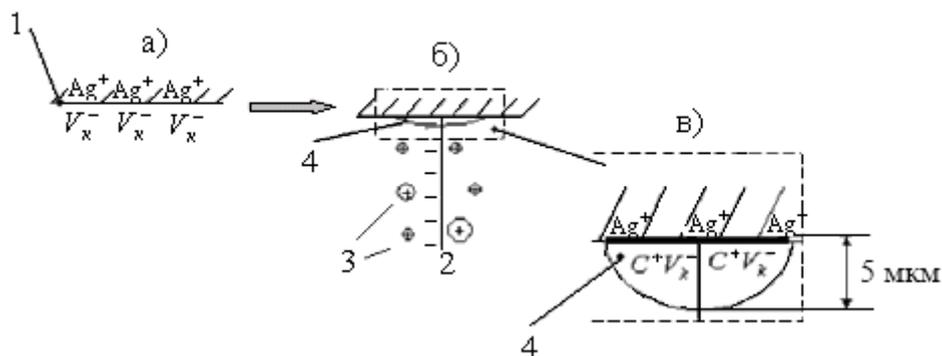


Рис. 1. Процесс формирования вакансионного кластера в кристаллах  $AgN_3$ : 1 – поверхность кристалла  $AgN_3$ , 2 – линия краевой дислокации, 3 – атомы заряженной примеси, 4 – вакансионный кластер,  $Ag^+$  – катионы серебра,  $V_k^-$  – катионные вакансии,  $C^+V_k^-$  – комплекс примесь – катионная вакансия.

После формирования ВК, который фиксируется с помощью ямок травления (для травления использовали 1N водный раствор тиосульфата натрия), кристалл азида серебра становится реакционноспособным, т.е. подвергается разложению. Продукты разложения выделяются из областей, совпадающих с ямками травления, следовательно, ВК – это и есть реакционная область (РО).

Предположим, что ВК является центром закрепления дислокаций. Проведены исследования влияния электрического поля на процесс преодоления дислокацией стопора – ВК, в процессе его образования (до 1 мин). С увеличением времени формирования ВК, необходимо прикладывать большую величину напряженности электрического поля, чтобы дислокация могла не стопориться, а совершать движение. Из чего можно заключить, что процесс образования ВК происходит медленно, в соответствие с чем, сила стопора, удерживающего дислокацию, увеличивается. Результаты экспериментов показаны в Таблице 1.

Таблица 1. Напряженность бесконтактного электрического поля, способствующего преодолению дислокациями центров закрепления в процессе их формирования в кристаллах азида серебра.

Время формирования ВК, с	Напряженность электрического поля, В/см
менее 10	4
10	1000
20	2000
от 30 до 50	3000
60	более 3000

Как видно из представленной зависимости, ВК, образующейся за время, превышающее 1 мин., преодолевается с помощью сильного электрического поля (3 кВ/см). Но, учитывая высокую чувствительность данных материалов к внешним воздействиям, использование сильного электрического поля для изменения дислокационной структуры является не эффективным, поскольку может ухудшить рабочие характеристики данных материалов.

В то же время известно, что краевые дислокации в азиде серебра являются линейными магнитными доменами [2]. Поэтому можно предложить наиболее перспективный метод управления дислокационной структурой кристаллов азида серебра, а именно использовать магнитное поле. Что касается времени образования ВК до 1 мин. достаточно использование электрического поля напряженностью 4–3000 В/см.

После преодоления стопоров появляется возможность перемещать дислокации в любую часть кристалла, формируя тем самым сверхреакционную область, или же выводя дислокации из кристалла, делать их более стабильными к различным видам воздействия.

Кроме того, время образования атмосферы Коттрелла в области дислокации (вансионного кластера) можно изменять. Сначала из кристалла выводим дислокации, для чего помещаем его в магнитное поле определенной напряженности на определенное время, а это возможно благодаря магнитопластическому и магнитоэлектрическому эффектам, обнаруженным в кристаллах азида серебра [2,3]. Локализацию дислокаций определяем методом ямок травления, который в этом случае дает отрицательный результат. После чего кристалл подвергаем электрохимической очистке, для этого к системе  $Ga - AgN_3 - Ga$

прикладываем напряжение  $100\text{ В}$  на  $1\text{ см}$  на определенное время ( $\tau_E$ ). Кристаллы, полученные таким образом, исследовали на реакционную способность (выделение газообразных продуктов разложения) после действия контактного электрического поля), а также на наличие ямок травления, для чего методом изгибной деформации вводим свежие дислокации. На рис. 2 представлена зависимость времени появления реакционной способности ( $\tau_{PO}$ ) (это совпадает со временем возможности обнаружения дислокаций методом ямок травления) от времени электрохимической очистки ( $\tau_{эл}$ ).

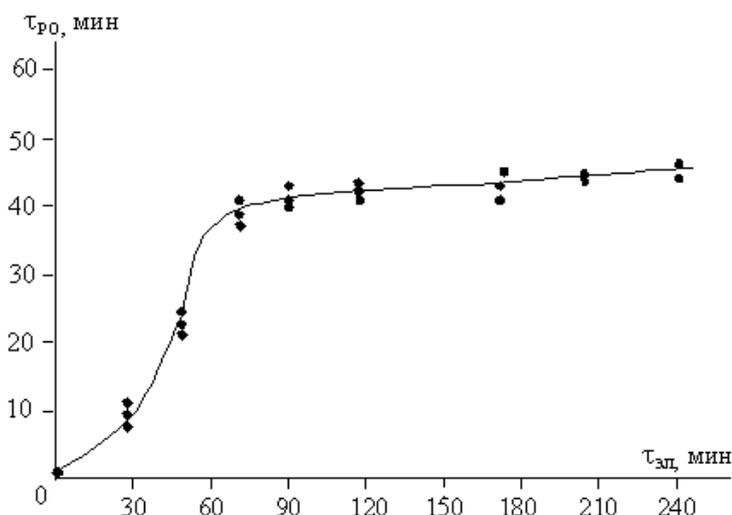


Рис. 2. Зависимость времени образования вакансионного кластера (PO) от времени электроочистки в кристаллах азида серебра.

Концентрация примеси от времени электроочистки в кристаллах азида серебра контролировалась методом эмиссионного спектрального анализа. После 70 минут электроочистки концентрация примеси снижалась на 30%. Таким образом, время образования вакансионного кластера (реакционной области) можно изменять в пределах от 1 до 40 минут и в течение этого времени кристаллы азида серебра являются стабильными к внешним энергетическим воздействиям.

#### **Библиографический список:**

1. **Захаров, В.Ю.** Медленное разложение азидов серебра и свинца / В.Ю. Захаров, В.И. Крашенинин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 168 с.
2. **Крашенинин, В.И.** Моделирование дефектной структуры в кристаллах азида серебра / В.И. Крашенинин, Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур, В.И. Гасанова // Вестник Томского государственного университета. Приложение. – 2006. – № 19. – С. 103-104.
3. **Кузьмина, Л.В.** Магнитоиндуцированное движение дислокаций в кристаллах азида серебра / Л.В. Кузьмина, М.А. Дорохов, В.И. Крашенинин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2006. – № 1. – С. 90-93.

УДК 544.7

## СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ( $Fe_3O_4$ ) ПРИ СОРБЦИИ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

### ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

О.Д. Линников<sup>1</sup>, А.М. Мурзакаев<sup>2,3</sup>, И.В. Родина<sup>1</sup>, А.П. Тютюнник<sup>1</sup>,  
Д.И. Мамцев<sup>2</sup>, Н.А. Хлебников<sup>1</sup>, В.Г. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
linnikov@mail.ru

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН  
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

**Аннотация:** Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучен нанопорошок магнетита до и после сорбции на нём хрома (VI) из водного раствора. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при поглощении (хемосорбции) хрома (VI) магнетитом образование новой фазы в виде смешанного соединения хрома с железом происходит не в объёме раствора или на поверхности магнетита, а в тонком поверхностном слое последнего.

**Ключевые слова:** магнетит, хром (VI), наночастицы, сорбция, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, водный раствор.

Очистка природных и сточных вод от шестивалентного хрома, в виду его высокой токсичности, представляет собой чрезвычайно важную задачу для промышленности и коммунального хозяйства. Как показали недавние исследования, одним из очень перспективных способов удаления  $Cr(VI)$  из водных растворов является сорбционный метод с использованием магнетита ( $Fe_3O_4$ ) в качестве сорбента [1]. При этом оказалось, что процесс сорбции носит необратимый и хемосорбционный характер с изменением степени окисления хрома [1-3]. Однако проведённые исследования не позволили установить какие соединения хрома при этом образуются. Поэтому задачей настоящей работы была попытка обнаружить эту новую фазу либо на поверхности наночастиц магнетита, либо среди них в виде самостоятельной твёрдой фазы. Представлял интерес также вопрос о том, как влияет процесс хемосорбции хрома(VI) на морфологию и строение наночастиц магнетита.

Эксперименты по сорбции, как и ранее, проводили с использованием модельного раствора, содержащего сульфат натрия ( $Na_2SO_4$ ) и хромата калия ( $K_2CrO_4$ ) [1]. Методики получения нанопорошков магнетита и химического анализа раствора также были описаны ранее [1]. Длительность опытов составляла 5–10 ч. Их отличие от предыдущих экспериментов заключалось в том, что опыты проводили при непрерывном

перемешивании раствора магнитной мешалкой при повышенных температурах в термостатированном сосуде с блоком автоматического терморегулирования, позволявшем поддерживать в растворе заданную температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . После нагрева модельного раствора до заданной температуры в него быстро засыпали требуемое количество нанопорошка магнетита и через определённые промежутки времени с помощью пипетки с фильтрующей насадкой отбирали пробы раствора на анализ. Осадок магнетита после окончания опыта отфильтровывали, промывали большим количеством дистиллированной воды, сушили на воздухе при  $80^\circ\text{C}$ , а затем исследовали различными физическими методами. Так как в задачу данной работы не входит анализ полученных результатов по кинетике сорбции шестивалентного хрома магнетитом, то они здесь обсуждаться не будут.

Для исследования нанопорошка магнетита до и после сорбции хрома (VI) использовался метод рентгенофазового анализа (дифрактометр STADI-P, STOE, Германия, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ), метод просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии (микроскопы JEOL JEM-2100, JEOL JSM 6390 LA, Япония), метод точечной БЭТ (установка ГХ-1). Количественная обработка и интерпретация электронно-микроскопических изображений с высоким разрешением, электронограмм, и картин, полученных после быстрого преобразования Фурье, производилась с помощью программы Gatan Digital Micrograph.

Выполненный рентгенофазовый анализ (РФА) исходного нанопорошка магнетита (до сорбции хрома) показал, что его частицы имеют кубическую структуру с параметром элементарной ячейки  $8,376(2)\text{Å}$  (пространственная группа  $Fd-3m$ ) и с областью когерентного рассеяния  $47,39\text{ нм}$ , расчёт же из результатов определения удельной поверхности нанопорошка (методом БЭТ) дал  $32\text{ нм}$ .

По данным РФА в магнетите после сорбции хрома (VI) новых фаз обнаружить не удалось, что обусловлено, по-видимому, малым их количеством и низкой чувствительностью данного метода. Однако после сорбции, с повышением температуры процесса, по данным РФА наблюдалось постепенное уменьшение параметра элементарной ячейки магнетита без изменения его кубической структуры (см. Таблицу 1). Причём, как видно, это не было связано с влиянием хрома (VI), а было обусловлено другими причинами. Так, при сорбции хрома (VI) при  $98^\circ\text{C}$  и при простой выдержке магнетита в модельном растворе без хрома при этой же температуре параметры элементарной ячейки магнетита практически совпали (см. Таблицу 1).

С уменьшением параметров элементарной ячейки магнетита уменьшается и объём его элементарной ячейки и, соответственно,

возрастает его плотность (см. Таблицу 1). Одна из возможных причин изменения параметров элементарной ячейки магнетита – это упорядочение вакансий в подрешётке при помещении его в нагретый водный раствор, что, в свою очередь, может свидетельствовать о неравновесности структуры магнетита при получении его методом термического гидролиза [1,4]. В этом случае, возможно, что и при простом нагреве магнетита без доступа воздуха в нём произойдут подобные изменения.

Таблица 1. Результаты РФА нанопорошков магнетита при сорбционных экспериментах.

Экспериментальные условия проведения сорбции	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	Относительная масса элементарной ячейки	Плотность по данным рентгенофазного анализа, г/см <sup>3</sup>	Параметр решетки, Å
Исходный магнетит	587,64	1852,31	5,234	8,376(2)
Сорбция при температуре 25 °С	585,96	1852,31	5,249	8,368(2)
Сорбция при температуре 80 °С	585,96	1852,31	5,249	8,368(2)
Сорбция при температуре 98 °С	583,64	1852,31	5,270	8,357(2)
Выдержка в модельном растворе без хрома при температуре 98 °С	584,28	1852,31	5,264	8,360(2)

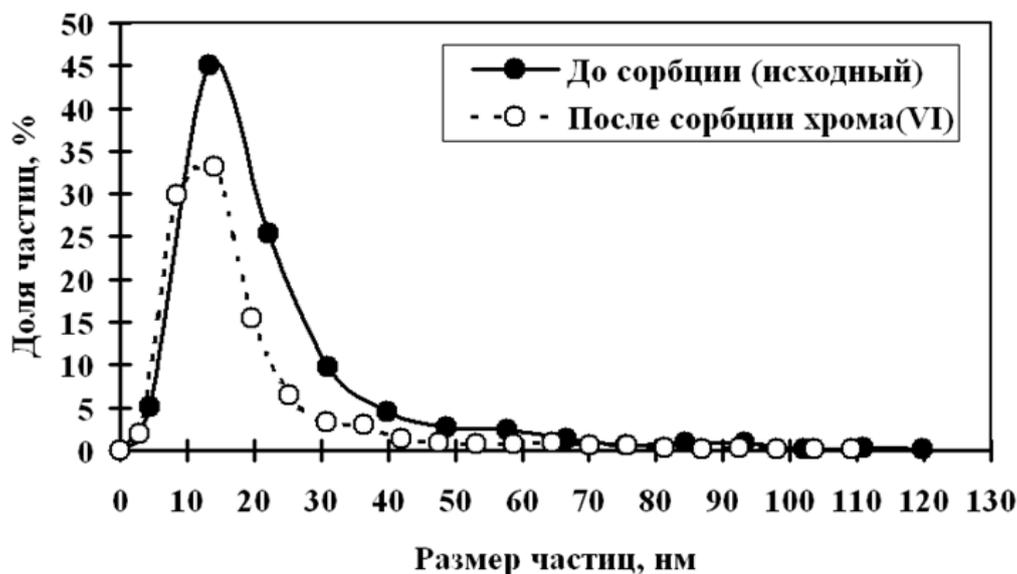


Рис. 1. Распределение по размерам частиц магнетита до и после проведения процесса сорбции хрома (VI) при температуре 98°С и перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Выполненные прямые микроскопические измерения частиц магнетита до и после сорбции хрома (VI) показали, что их средний размер уменьшается, что, видимо, связано с их истиранием при перемешивании суспензии магнитной мешалкой (так как, вследствие воздействия магнитного поля, часть частиц магнетита осаждаются на дно сосуда и на саму магнитную мешалку, что и создаёт условия для их истирания). Однако, как видно из рис. 1, размер частиц меняется незначительно. Так, средний размер частиц магнетита до сорбции составлял 24 нм, а после - 18,3 нм.

В попытке обнаружить новую фазу, было проведено тщательное электронно-микроскопическое исследование осадка магнетита до и после окончания процесса сорбции. При этом оказалось, что габитус частиц магнетита после сорбции хрома (VI) не изменился, в нанопорошке магнетита были обнаружены как одиночные частицы со сферическим и ограниченным контуром (шестиугольники и близкие к прямоугольникам), так и агрегаты из двух и более частиц (см. рис. 2 и 3).

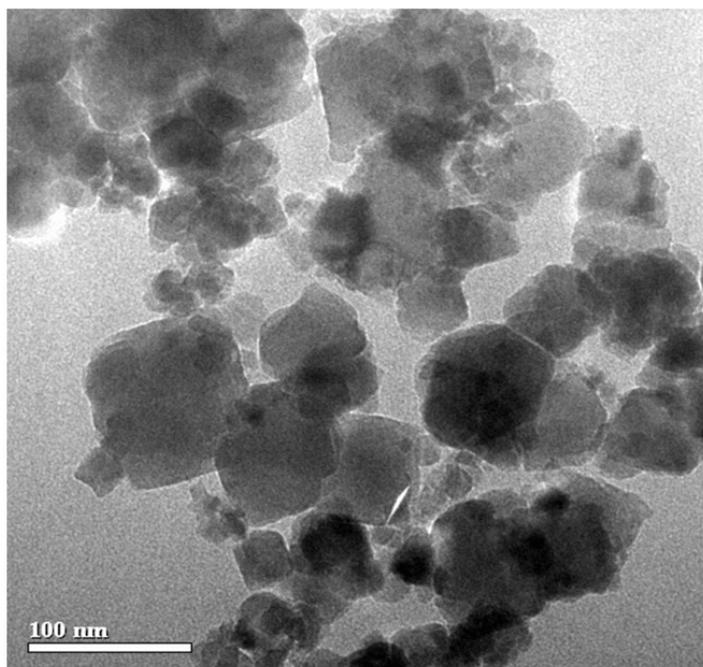


Рис. 2. Габитус и морфология частиц магнетита.

При этом создаётся визуальное впечатление, что в некоторых агрегатах частицы магнетита после сорбции хрома (VI) имеют разную структуру (см. рис. 3). Однако детальный анализ показал, что это одна и та же фаза – магнетит. Так, по результатам фазового анализа было установлено, что частицы до и после сорбции хрома (VI) имеют кубическую сингонию и возможно соответствуют фазам  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Однако в виду того, что фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют одинаковый тип

кристаллической решётки и близкие значения межплоскостных расстояний (разница составляет около 0,5%) различить их по снимкам и данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) невозможно. В качестве примера на рис. 4 приведён один из снимков частицы исходного магнетита в высоком разрешении с Фурье-образом снимка и индексами Миллера (правый верхний угол рис. 4).

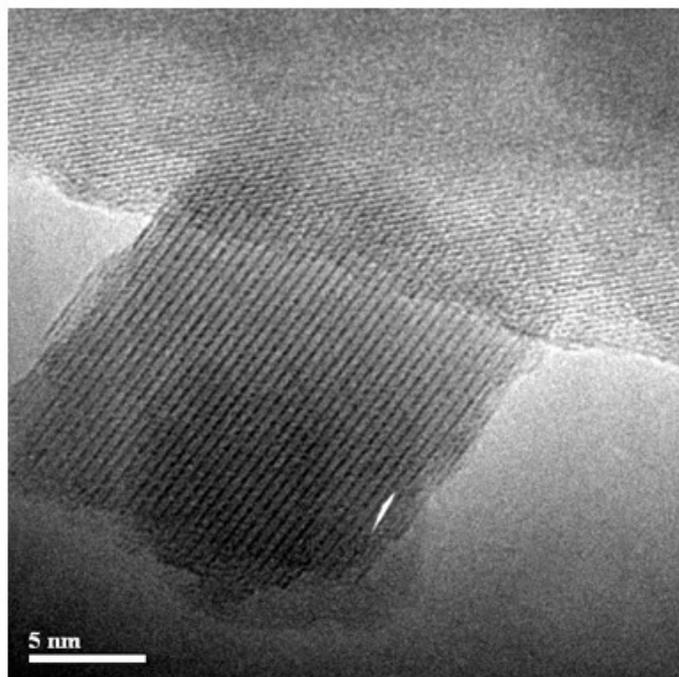


Рис. 3. Агрегат из двух частиц магнетита.

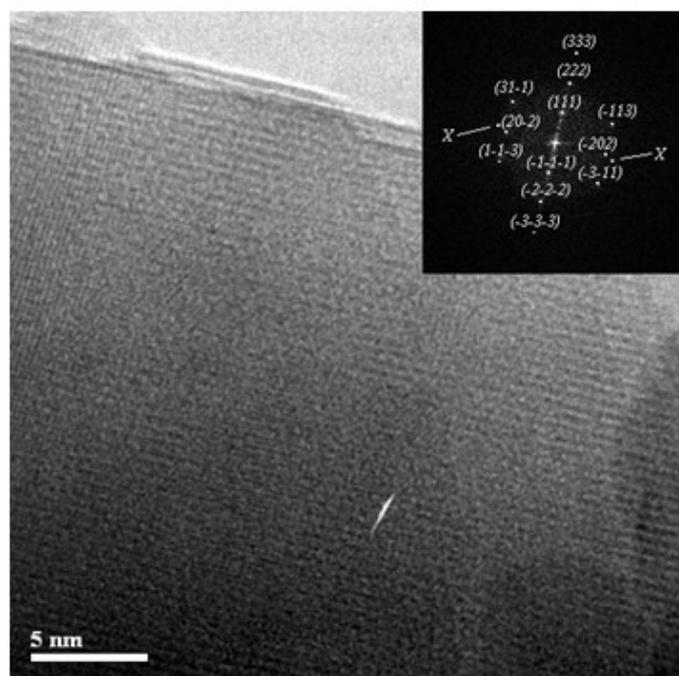


Рис. 4. Снимок ПЭМ ВР образца исходного магнетита и его Фурье-образ с индексами Миллера (верхний правый угол снимка).

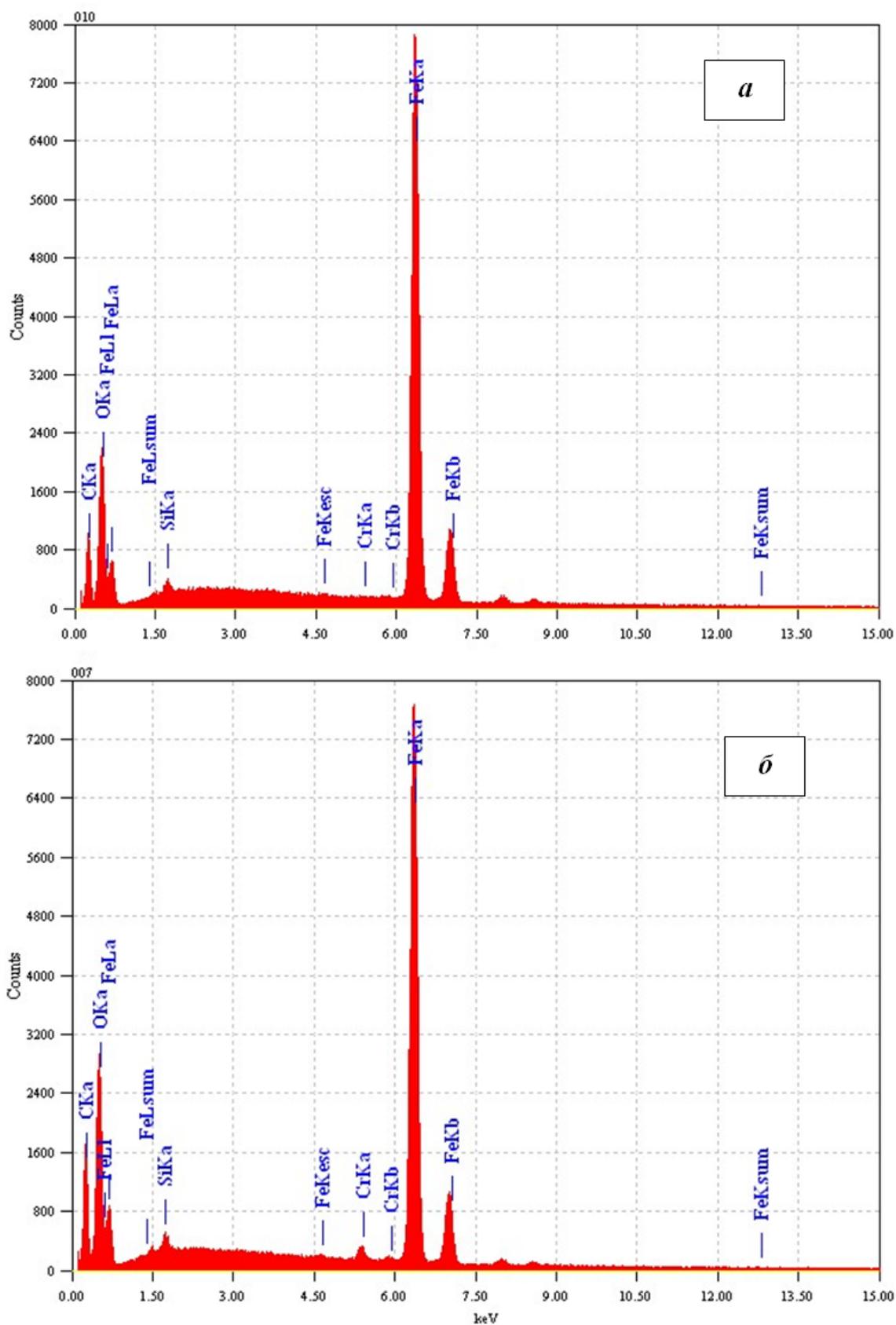


Рис. 5. Локальные энергетические спектры магнетита (по данным ЭДС) до (а) и после сорбции хрома (б).

Выполненный тщательный анализ большого числа снимков ПЭМ ВР не выявил в магнетите после сорбции хрома (VI) частиц имеющих иной фазовый и структурный состав. Заметных образований другого фазового и структурного состава на поверхности частиц магнетита также не было обнаружено.

В дополнение к структурному и визуальному анализам полученных снимков был проведён элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), который показал, что в нанопорошке магнетита до сорбции присутствует примесь кремния (0,3–0,5 масс. %), а после окончания процесса сорбции появляется хром (1,5–2,5 масс. %), что хорошо согласуется с ранее полученными данными [3] (см. рис. 5).

Присутствие кремния в магнетите объясняется, по-видимому, наличием его в виде примеси в реактивах, использованных для синтеза магнетита, а также проведением синтеза в стеклянной посуде.

Таким образом, детальное тщательное исследование структуры и морфологии нанопорошка магнетита до и после сорбции на нём хрома (VI) показало, что (1) морфология, габитус и структура частиц магнетита не меняются в процессе сорбции хрома (VI) из водного раствора; (2) в осадке магнетита отсутствуют частицы, имеющие другой габитус, структуру и фазовый состав; (3) после сорбции магнетит содержит в своём составе хром; (4) на поверхности частиц магнетита после сорбции хрома (VI) не обнаружено крупных образований и фаз, отличных от магнетита. Всё это позволяет сделать вывод о том, что при поглощении (хемосорбции) хрома (VI) магнетитом образование новой фазы в виде смешанного соединения хрома с железом происходит не в объёме раствора или на поверхности магнетита, а в тонком поверхностном слое последнего.

*Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН «Разработка физико-химических основ технологии очистки сточных и загрязнённых природных вод от ионов тяжёлых металлов (Cr, Cu, Ni) наноразмерным магнетитом». Рентгеновские исследования проведены в Центре коллективного пользования «Рентгеноструктурный анализ» Института химии твёрдого тела УрО РАН (г. Екатеринбург).*

### **Библиографический список:**

1. **Линников, О.Д.** Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора наноразмерным магнетитом / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.Г. Шевченко и др. // Вода: Химия и экология. – 2011. – № 5. – С. 68-75.
2. **Булдакова, Л.Ю.** Вольтамперометрическое изучение механизма сорбции  $Cr(IV)$  из водных растворов наноразмерным магнетитом / Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, О.Д. Линников, И.В. Родина // Сборник трудов симпозиума «Теория и практика электроаналитической химии». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 89-90.

3. **Кузнецов, М.В.** РФЭС-исследование поверхности нанопорошков магнетита после сорбции хрома(VI) из водных растворов / М.В. Кузнецов, О.Д. Линников, И.В. Родина // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 2. – С. 213-219.
4. **Вайнштейн, И.А.** Очистка и использование сточных вод травильных отделений / И.А. Вайнштейн. – М.: Металлургия, 1986. – С. 82-83.

УДК 536.421+541.182

## О РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

М.Н. Магомедов

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН  
367030, Дагестан, Махачкала, пр-т Шамиля 39а  
mahmag4@mail.ru

**Аннотация:** Предложен сравнительно простой метод расчета размерных зависимостей скрытой теплоты, скачков объема и межфазной поверхностной энергии при фазовом переходе кристалл-жидкость. Для расчета с помощью этого метода необходимо знать экспериментальные размерные зависимости температуры плавления и температуры начала кристаллизации. Метод апробирован для наночастиц *Cu*, *Au*, *Al* и *Ni*.

**Ключевые слова:** плавление, кристаллизация, скрытая теплота фазового перехода, скачек объема, нанокристалл, нанокапля, размер, форма поверхности.

Как известно [1,2] при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или нанокапли) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) в ней изменяются. При уменьшении числа атомов ( $N$ ) в наночастице уменьшаются как температура плавления ( $T_m$ ), так и температура начала кристаллизации ( $T_N < T_m$ ), уменьшается скачок удельной (на атом) энтропии ( $\Delta s$ ) и величина:  $\Delta h = T_m \Delta s$  – удельная скрытая теплота ФПК-Ж. Причем нормированная зависимость:  $\Delta s^* = \Delta s(N) / \Delta s(\infty)$  уменьшается при уменьшении  $N$  намного заметнее, чем уменьшаются функции:  $T_m^* = T_m(N) / T_m(\infty)$  и  $T_N^* = T_N(N) / T_N(\infty)$ . Поэтому функция  $\Delta h^* = \Delta h(N) / \Delta h(\infty)$  уменьшается заметнее, чем зависимость  $\Delta s^*(N)$ , а при некотором значении числа атомов ( $N_0$ ) обе эти функции становятся равными нулю:  $\Delta s^*(N_0) = \Delta h^*(N_0) = 0$ .

Как было показано в [2], в наночастице такого размера исчезает скачок удельного объема ФПК-Ж:  $\Delta v(N_0) = 0$ , достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий:  $\Delta \sigma = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$ , и исчезает гистерезис ФПК-Ж:  $T_N(N_0) = T_m(N_0) > 0K$ .

Таким образом, в наночастице, где  $N \leq N_0$  физическое различие фаз исчезает и ФПК-Ж здесь уже невозможен, ибо для такого кластера термодинамическое понятие фазы уже не применимо. Например, для наночастицы меди, имеющей в твердой фазе гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру было получено:

- методом экстраполяции на ноль функций  $\Delta s^*(N)$  и  $\Delta h^*(N)$ :  $N_0 = 54$  [2];
- по пересечению функций  $T_N(N)$  и  $T_m(N)$ :  $N_0 = 49 - 309$  [2];  $N_0 = 125 - 130$  [3];  $N_0 = 65 - 80$  [4].

Но если в работах [3,4] использовались численные методы молекулярной динамики и Монте-Карло, то в работе [2] эти оценки были получены на основе аналитической модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель) [5, гл. 6]. Это позволило изучить изменение данных зависимостей не только при изоморфном (при одинаковой форме поверхности) уменьшении  $N$ , но и при изомерном (при постоянном  $N$ ) изменении формы нанокристалла. Как было показано в [2], чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина  $N_0$ , и тем заметнее убывают при  $N \rightarrow N_0$  как функции  $T_m(N)^*$  и  $T_N(N)^*$ , так и скачки свойств:  $\Delta s^*$ ,  $\Delta h^*$ ,  $\Delta v^*$  и  $\Delta \sigma^*$ .

Наиболее легко и сравнительно точно в эксперименте измеряются размерные зависимости температур ФПК-Ж:  $T_m(N)^*$  и  $T_N(N)^*$ . Измерить размерные зависимости для функций  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$  намного труднее и для многих тугоплавких металлов они до сих пор не известны. Вместе с тем изучение процессов зародышеобразования при ФПК-Ж нуждается в этих зависимостях. В связи с этим в данной работе предложен сравнительно простой метод расчета размерных зависимостей для  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$ , исходя из полученных в работе [2] формул, и известных из эксперимента (реального или численного) зависимостей  $T_m$  и  $T_N$  от размера наночастицы.

Как было показано в работах [1-3], для функциональных зависимостей  $T_m(N^{-1/3})$  и  $T_N(N^{-1/3})$  с хорошей точностью (по крайней мере, при  $N \gg N_0$ ) можно использовать линейные зависимости вида:

$$T_m = A_m - B_m \times N^{-1/3}, \quad T_N = A_N - B_N \times N^{-1/3}. \quad (1)$$

Используя данные, полученные в [3,4,6], были определены значения коэффициентов в линейных зависимостях (1) для наночастиц  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Al$  и  $Ni$ , которые представлены в Таблице 1. Отметим, что все эти металлы в твердой фазе имеют ГЦК структуру.

Исходя из полученных коэффициентов, можно вычислить следующие параметры:  $T_N(N=\infty)$  – температура начала кристаллизации для массивного кристалла,  $N_0$  – число атомов в кластере, при котором пересекаются зависимости (1) для температур плавления и кристаллизации, отношение температуры начала кристаллизации к температуре плавления массивного кристалла,  $T_0$  – минимальная температура, где исчезает ФПК-Ж:

$$T_N(\infty) = \lim_{N^{-1/3} \rightarrow 0} T_N(N^{-1/3}) = A_N, \quad N_0 = INT \left[ \left( \frac{B_m - B_N}{A_m - A_N} \right)^3 \right], \quad (2)$$

$$\frac{T_N(\infty)}{T_m(\infty)} = \frac{A_N}{A_m}, T_0 = T_m(N_0^{-1/3}) = T_N(N_0^{-1/3}), \quad (3)$$

где функция  $INT[X]$  округляет  $X$  до целого, ибо  $N$  величина целочисленная.

Из Таблицы 1 видно, что рассчитанные таким образом значения  $N_0$  и  $T_N(\infty)/T_m(\infty)$  хорошо согласуются с оценками, известными из работ [3-8], что указывает на корректность предложенного здесь метода расчета.

Таблица 1. Коэффициенты в линейной зависимости (1) для  $T_m$  (первая строка) и  $T_N$  (вторая строка) для данных из [3, 4, 6], значения  $N_0$  из (2) и из оценок в [3, 4, 6], отношение первых коэффициентов в (1) и экспериментальная оценка отношения температуры начала кристаллизации к температуре плавления для массивного кристалла,  $T_0$  – рассчитанная из (3) минимальная температура, где исчезает ФПК-Ж.

Вещество $T_m$ , К [8]	$A$ , К	$B$ , К	$B/A$	$N_0$ из (2)	$N_0$	$A_N/A_m$	$T_N(\infty)/T_m(\infty)$	$T_0$ , К
<i>Cu</i> 1356	1354,31122	2966,27744	2,19025	71	65-80 [4]	0,7055	0,826	637
	955,51536	1315,63145	1,37688				[7, стр. 364]	
	1320,75 [3]	3018,75	2,28563	125	125-130 [3]	0,5836	[8, стр. 131]	717
	770,75 [3]	268,75	0,34869				[8, стр. 189]	
<i>Au</i> 1336	1595,75455	3327,07697	2,08496	56	53 [4]	0,7435	0,828	725
	1186,45653	1760,0917	1,48349				[7, стр. 364]	
<i>Al</i> 933	1113,55753	2306,66506	2,07144	65	113 [4]	0,7707	0,860	540
	858,22569	1278,67191	1,48990				[7, стр. 364]	
<i>Ni</i> 1726	1631,75 [6]	3843,75	2,3556	160	150-140 [6]	0,7388	0,815	925
	1205,5 [6]	1527,5	1,2671				[7, стр. 364]	
							0,728	
							[8, стр. 124]	

Используя полученные зависимости можно рассчитать размерную зависимость скрытой теплоты ФПК-Ж. Как было показано в [2], для нормированной зависимости  $\Delta h(N)$  можно использовать выражение:

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N)}{\Delta h(\infty)} = T_m^* \left\{ 1 - \left( \frac{3}{2} \right) \frac{k_b}{\Delta s(\infty)} \left[ \frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T_N^*} - \ln \left( \frac{T_m^*}{T_N^*} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $\Delta h(\infty)$  и  $\Delta s(\infty) = \Delta h(\infty)/T_m(\infty)$  – скрытая теплота ФПК-Ж и скачок энтропии при ФПК-Ж в макрокристалле, для которой получено:  $\Delta s(\infty)/k_b = 1,155$  – для *Cu* [1], 1,128 – для *Au* [9], 1,39 –

для Al [9], 1,219 – для Ni [9].

Для нормированных зависимостей температур плавления и начала кристаллизации можно, в соответствии с (1), принять следующие выражения:

$$T_m^* = \frac{T_m(N)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{B_m}{A_m} N^{-1/3}, \quad T_N^* = \frac{T_N(N)}{T_N(\infty)} = 1 - \frac{B_N}{A_N} N^{-1/3}. \quad (5)$$

Используя полученные результаты, была рассчитана зависимость функции  $\Delta h^*$  от аргумента  $N^{-1/3}$  для наночастиц меди, показанная на рис. 1. Как видно из рис. 1, зависимость, полученная на основе данных работы [4] лучше согласуется с расчетами из [1], чем зависимость, полученная в [2], и чем зависимость, рассчитанная из данных, представленных в работе [3]. Отметим, что это расхождение может быть обусловлено теми, что в [3] изучалась кристаллизация наночастицы меди в нанокристалл с икосаэдрической структурой, ибо использованным в [3] методом молекулярной динамики не удалось кристаллизовать наночастицу меди сразу в ГЦК структуру. Касательно зависимости из [2] отметим, что там функция  $T_N(N)$  для наночастицы бралась в упрощенном виде, из-за отсутствия данных для более точного определения этой зависимости.

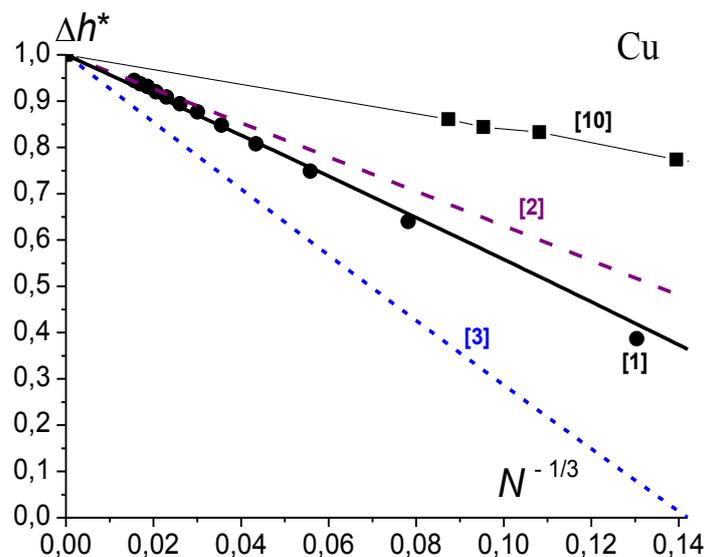


Рис. 1. Зависимость нормированной скрытой теплоты ФПК-Ж от  $N^{-1/3}$  для наночастиц меди. Точки – результаты, полученные в [1] методом молекулярной динамики. Сплошная линия – расчет по зависимостям работы [4], верхняя пунктирная линия – расчетная зависимость из работы [2], нижняя точечная линия – зависимость, рассчитанная из данных работы [3]. Квадраты и тонкая линия – результаты из работы [10].

На рис. 1 представлены также и результаты из работы [10], полученные методом Монте-Карло по величине скачка потенциальной части внутренней энергии вблизи точки ФПК-Ж. Как видно из рис. 1

полученные в [10] результаты сильно расходятся с результатами из [1,3].

На рис. 2 представлена зависимость функции  $\Delta h^*$  от аргумента  $N^{1/3}$  для наночастиц меди, золота, алюминия и никеля рассчитанная с использованием данных, полученных методом Монте-Карло для  $Cu$ ,  $Au$  и  $Al$  в работе [4], и методом молекулярной динамики для  $Ni$  в [6]. Легко видеть, что наиболее заметные изменения  $\Delta h^*$  происходят при  $N < 800$ .

Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, удельная (на атом) теплота плавления и скачок удельного объема при плавлении ( $\Delta v$ ) связаны соотношением [2]:

$$\Delta v = \left( \frac{dT_m}{dP} \right) \frac{\Delta h}{T_m} = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right] \Delta h \text{ или } \Delta v^* = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* \Delta h^*, \quad (6)$$

где  $P$  – давление, функция со звездочкой обозначает, что функция нормированна на ее значение для макрокристалла:  $X^* = X(N, f) / X(N = \infty)$

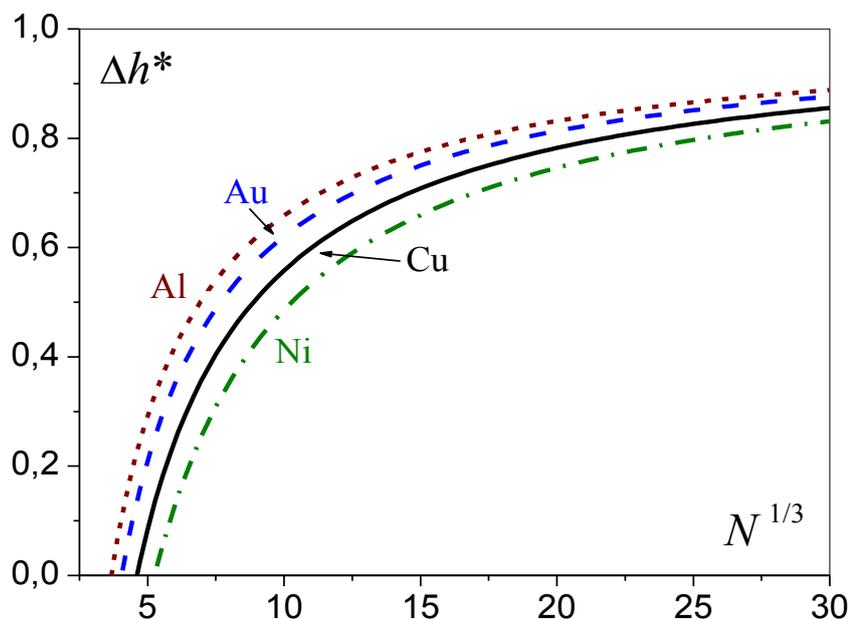


Рис. 2. Зависимость нормированной скрытой теплоты ФПК-Ж от аргумента  $N^{1/3}$  для наночастиц меди (сплошная линия), золота (пунктир), алюминия (самая верхняя точечная линия) и никеля (нижняя штрих-пунктирная линия). Данные функции становятся равными нулю в кластере из  $N_0$  атомов, где ФПК-Ж уже невозможен. Значения  $N_0$  для данных металлов приведены в Таблице 1.

Как было показано в [2], в рамках RP-модели можно получить:

$$\left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* = 1 + \left\{ \frac{d \ln[k_n(s)^*]}{dP} \right\} / \left\{ \frac{d \ln[T_m(\infty)]}{dP} \right\}, \quad (7)$$

где  $k_n(s)^*$  – нормированное среднее значение первого координационного числа для твердой фазы при ФПК-Ж:

$$k_n(N, f)^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}.$$

Здесь  $k_n(N, f)$  – среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа,  $\alpha = \pi / (6k_p)$  – параметр структуры,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры,  $f = N_{ps} / N_{po}$  – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре квадратного основания  $N_{po}$  параллелепипеда,  $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$  – функция формы, которая достигает минимума равного единице при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой (для RP-модели) кубической формы параллелепипеда. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм поверхности имеем:  $Z_s(f \neq 1) > 1$ .

Если кристаллическая структура и форма поверхности нанокристалла на линии ФПК-Ж не меняются с давлением ( $k_p$  и  $f$  – постоянные), то второе слагаемое в (7) исчезает, и выражение (6) упрощается к виду:  $\Delta v^* = \Delta h^*$ . Это позволяет использовать для размерной зависимости функции  $\Delta v^*$  размерную зависимость  $\Delta h^*$  из (4).

Так как в кластере из  $N_0$  атомов достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий:  $\sigma(s) = \sigma(l) > 0$ , то межфазная поверхностная энергия должна обращаться в ноль:  $\sigma_{sl} = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$ . Поэтому для размерной зависимости межфазной энергии можно использовать выражение:  $\sigma_{sl}^* = (\Delta h^*)^t$ , где  $t$  – подгоночная постоянная.

Как показано в [2], чем больше форма нанокристаллов отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина  $N_0(f)$ , и тем заметнее убывают функции  $\Delta h^*$ ,  $\Delta v^*$  и  $\sigma_{sl}^*$  при уменьшении размера, т.е. при  $N \rightarrow N_0$ . Поэтому для массива изомерных (где  $N = \text{const}$ ) нанокристаллов, имеющих всевозможные формы, ФПК-Ж будет «размыт» в некотором интервале температур: сначала будут плавиться нанокристаллы с менее устойчивыми формами.

*Автор благодарит Н.Ю. Сдобнякова и З.М. Сурхаеву за помощь в работе. Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).*

### **Библиографический список:**

1. **Delogu, F.** Structural and Energetic Properties of Unsupported *Cu* Nanoparticles from Room Temperature to the Melting Point: Molecular Dynamics Simulations / F. Delogu // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – № 1. – P. 205418-1-205418-9.
2. **Магомедов, М.Н.** Теплота плавления для наночастицы / М.Н. Магомедов // Журнал

технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 9. – С. 57-62.

3. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.

4. **Соколов, Д.Н.** Гистерезис температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Том 4. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. – С. 26-29.

5. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

6. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.

7. **Turnbull, D.** Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets / D. Turnbull, R.E. Cech // Journal of Applied Physics. – 1950. – V. 21. – № 8. – С. 804-810.

8. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.

9. **Резницкий, Л.А.** Энтропии плавления металлов / Л.А. Резницкий // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – № 3. – С. 721-724.

10. **Соколов, Д.Н.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 229-238.

УДК 541.135

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Э.С. Маркарян

*Воронежский государственный университет*

*394006, Воронеж, Университетская пл., 1*

*seledkva@mail.ru*

**Аннотация:** В работе исследовалась кинетика процесса роста пористого оксида алюминия при анодировании в водном растворе серной кислоты. Кинетические зависимости, полученные в результате анодного процесса, чрезвычайно информативны с точки зрения построения общей теории порообразования в алюминии. Указывается на существование «точки бифуркации». Определено ее положение для оксидов, сформированных при разных значениях тока.

**Ключевые слова:** *анодный оксид алюминия, кинетика роста, точка бифуркации.*

В последние десятилетия интерес к анодному оксиду алюминия, формируемому электрохимическим анодированием, значительно возрос в связи с перспективами использования этого материала в современных областях науки и техники: приборостроении, микро- и нанoeлектронике, интегральной оптике [1,2].

Исследования оксидных пленок, образованных при анодной поляризации алюминия, проведенные ранее, показали их регулярную сотовую наноструктуру и установили основные закономерности их роста.

Анодный оксид алюминия обладает специфической наноразмерной ячеисто – пористой структурой. Морфологические параметры анодной пленки (размер оксидной ячейки, диаметр поры, толщина стенки поры, толщина барьерного слоя, толщина пористого слоя) зависят от природы электролита, его концентрации, температуры и плотности анодного тока.

В процессе исследования механизмов окисления алюминия, было установлено, что образование этого оксида проходит строго определенным образом, а именно происходит формирование шестигранных призм, в центре которых находится пора [3]. Систематичность образования оксида алюминия дает нам возможность использовать теорию бифуркации для объяснения процессов образования оксидов. Она занимается изучением основных закономерностей, негрубых систем с возможностью самоорганизации при изменении внешних параметров.

Высокая степень упорядоченности и маломасштабная размерность ячеек оксида представляет интерес не только с точки зрения практического применения, но и в значительной степени с целью возможности управления и контроля получаемых пленок, однако механизм и кинетика процесса их образования остаются не выясненными.

В работе исследовались процессы анодного оксидирования

алюминия чистоты 99,99%. Для исключения влияния зарядных токов, рабочая поверхность бралась сравнительно небольшой. Образцы размером  $1 \times 1$  см вырезались из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. Суммарная площадь поверхности образца составляет  $2 \text{ см}^2$ . Образец имеет сложную форму для удобного крепления к штативу. В электролит погружается квадратная часть. Перед процессом формовки каждый образец тщательно промывался в дистиллированной воде, затем в бензине, затем снова в дистиллированной воде. Электрохимическое оксидирование проводилось в гальваностатическом режиме при комнатной температуре в растворе серной кислоты на установке, позволяющей синхронно контролировать силу тока и напряжение в ячейке. На рис. 1 представлена типичная кинетика процесса анодирования алюминия в растворе серной кислоты.

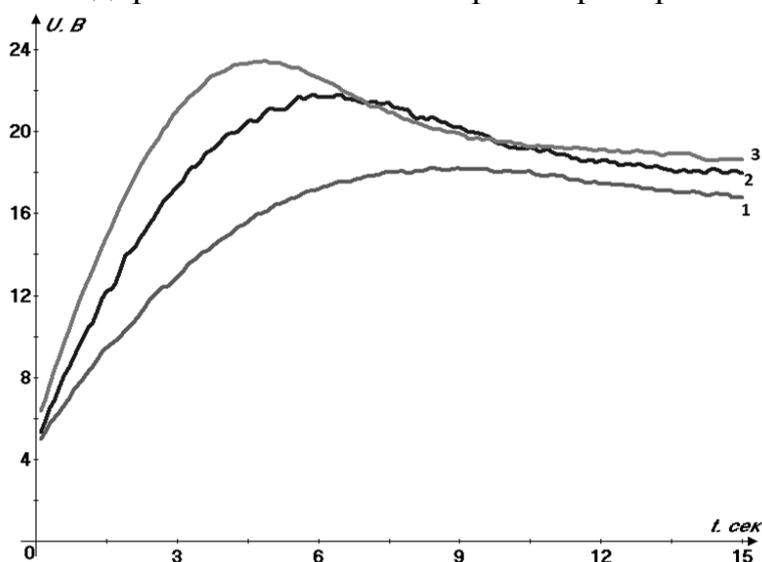


Рис. 1. Зависимость напряжения формовки оксида от времени при оксидировании алюминия в растворе серной кислоты: 1–10  $\text{мА/см}^2$ , 2–15  $\text{мА/см}^2$ , 3–20  $\text{мА/см}^2$ .

На протяжении всего процесса анодирования наблюдается непрерывное изменение напряжения и морфологии пленки, связанное с изменением плотности тока. При регистрации изменения потенциала во времени на электрохимической ячейке анодирования в условиях постоянства тока через нее, первоначально наблюдается его линейный рост в соответствии с законами электролиза Фарадея, а затем происходит характерный перегиб на кривой «потенциал – время», после которого устанавливается стационарное значение. Такой характер изменения специфичен для образования пористой пленки [4].

В первые секунды анодирования происходит увеличение толщины барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к росту потенциала. Когда барьерный слой становится достаточно толстым, электрическое поле ослабляется, потенциал достигает

максимального значения. Переход от увеличения потенциала к уменьшению характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки. Напряжение линейно увеличивается и достигает максимума. На этом этапе завершается формирование морфологии пористой пленки. В зоне постоянства напряжения формовки структура сохраняется, а толщина пористой части пленки растет.

Наличие характерного перегиба на хронопотенциограмме нельзя объяснить наличием локального максимума, так как экспериментальные данные показывают, что именно в этот момент происходит зарождение регулярных микропор [5]. Вполне логично предположить, что здесь имеет место «смена режима», а, возможно, и механизма формирования оксида. Т.о. данная точка на хронопотенциограмме может быть охарактеризована как «точка бифуркации», а соответствующее этому значению напряжение – потенциалом бифуркации.

При получении оксида алюминия в растворе серной кислоты с ростом плотности тока анодирования амплитуда напряжения в точке бифуркации увеличиваются. Время достижения точек бифуркаций для разных плотностей тока разное. Так при формировании оксидной пленки в серном электролите, при изменении плотности тока анодирования Анализ электронно-микроскопических снимков полученных пленок показывает, что геометрия и размеры диссипативных ячеек, из которых оксид состоит, целиком определяется плотностью тока и, в конечном счете, напряжением бифуркации, при котором протекает процесс.

Для определения толщины анодного оксида был применен гравиметрический метод. Метод основан на определении массы покрытия после анодирования и после травли анодной пленки. Относительная погрешность гравиметрического метода составляет  $\pm 10\%$ . Увеличение массы образца при анодном окислении можно рассматривать как результат процесса анодного электрохимического образования пленки. Если считать, что при анодировании кислород ассимилируется в виде окиси алюминия на поверхности алюминиевого образца, то результатом будет являться увеличение массы образца.

После анодирования образцы промывали водой, высушивали и взвешивали. После этого анодную пленку селективно травливали. Травитель подбирался таким образом, чтобы, травливая оксид, он не затрагивал алюминиевое основание: раствор, содержащий 1,5 мл ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$  и 3 мг хромового ангидрида  $Cr_2O_3$  в 50 мл воды. Удаление оксида проводили при температуре  $90^\circ C$  в течение 15 мин. После удаления анодного слоя образцы промывали водой, высушивали и взвешивали повторно.

Среднюю толщину покрытия  $d_{coat}$  (мкм) вычисляли по формуле (1):

$$d_{coat} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^4}{S \cdot \rho} \quad (1)$$

где  $m_1, m_2$  – массы образца после анодирования и стравливания анодного слоя соответственно,  $S$  – площадь анодного оксида,  $\rho$  – плотность анодного оксида. В Таблице 1 представлены рассчитанные значения толщины анодного оксида, полученные при различных режимах анодирования пленок алюминия. Расчеты проведены по результатам пяти измерений. Время анодирования – 20 мин.

Таблица 1. Толщина пленок анодного оксида алюминия при разных режимах анодирования.

Тип электролита	Ток формовки, $mA/cm^2$	Толщина пленки анодного оксида алюминия, $\mu m$
20% раствор серной кислоты	10	$3,0 \pm 0,1$
	15	$3,8 \pm 0,1$
	20	$4,9 \pm 0,1$

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод. Самые толстые пленки образуются при оксидировании в одних и тех же условиях в щавелевом электролите, самые тонкие – в серном. Толщина пленки возрастает пропорционально росту тока формовки. Необходимо подчеркнуть, что требуются дальнейшие, более детальные исследования изложенной выше проблемы, в частности исследование характера и вида бифуркаций и перехода из одного режима анодирования в другой для данной системы при изменении параметров анодирования.

### **Библиографический список:**

1. Юнг, Л.Л. Анодные оксидные пленки / Л.Л. Юнг. – Л: Энергия, 1967. – 232 с.
2. Томашов, Н.Д. Коррозия металлов и сплавов / Н.Д. Томашов, Ф.П. Заливалов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 194 с.
3. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing / Nanostructured Materials in Electrochemistry/ Edited by Ali Eftekhari. – Weinheim: WILEY – VCH, 2008. – P. 1-116.
4. Mardilovich, P.P. New and modified anodic alumina membranes Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes / P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, N.I. Mukhurov et al. // Journal Membrane Science. – 1995. – V. 98. – I. 1-2. – P. 131-142.
5. Бучин, Э.Ю. Характер динамики системы электролит–кремний  $n$ -типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты / Э.Ю. Бучин, А.В. Проказников. Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 5. – С. 1-7.

УДК 621.315.592

## **К АНАЛИЗУ ПОСТРОЕНИЯ ДАТЧИКА МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ НЕДИАГОНАЛЬНОГО МАГНИТОИМПЕДАНСА**

А.Т. Морченко, Л.В. Панина

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
119049, Москва, Ленинский проспект, 4  
dratm@mail.ru*

**Аннотация:** Эффект магнитного импеданса, величина которого достигает 600%/Э, является весьма перспективным для создания высокочувствительных магнитных датчиков. Причем предпочтительным является использование недиагональной схемы возбуждения магнитоимпедансного элемента в силу линейности его сигнала по отношению к внешнему магнитному полю. В работе проводится анализ работы датчика магнитного поля на аморфном микропроводе, использующего недиагональную конфигурацию сенсорного элемента.

**Ключевые слова:** *недиагональный магнитный импеданс, датчик магнитного поля, аморфный микропровод, импульсное возбуждение сенсорного элемента.*

Важным направлением в магнитометрии является развитие некриогенных технологий миниатюрных систем с высокими чувствительностью и пространственным разрешением на основе эффекта магнитного импеданса (МИ) в тонких магнитных проводах и пленках [1]. Достижение чувствительности на уровне 0,1–1 нЭ в сочетании с микронными размерами, линейным и управляемым операционным режимом и высокой стабильностью открывает новые возможности создания технологичных и компактных систем контроля и мониторинга для биологии, токсикологии, дефектоскопии и других отраслей.

Магнитный импеданс обусловлен влиянием внешнего магнитного поля на распределение плотности переменного тока по сечению проводника. Поскольку эффективное сечение последнего определяется скин-слоем, толщина  $\delta$  которого зависит от магнитного состояния проводника, то его активное сопротивление будет также зависеть от эффективного значения магнитной проницаемости  $\mu_{ef}$ , которая в общем случае сама является функцией внешнего поля:

$$R = R_0(a / 2\delta) = R(\mu_{ef}) = R(H_{ex}). \quad (1)$$

Здесь  $R_0$  – активное сопротивление проводника постоянному току или току низкой частоты,  $a$  – радиус провода. Наиболее сильно проявляется МИ эффект в ферромагнитных аморфных проводах со специфическими типами анизотропии – циркулярной или геликоидальной, которая связана с напряжениями, вызванными стеклянной оболочкой.

Схема наблюдения МИ эффекта с регистрацией сигнала по напряжению  $V_w$ , снимаемому на концах проводника, через который

протекает ток  $i(\omega)$ , приведена на рис. 1. Другой способ снятия сигнала – магнитоиндуктивный – связан с э.д.с.  $V_w$ , наводимой в регистрирующей катушке, охватывающей провод, колебания намагниченности  $M_s$ , отклоняющейся от стационарного распределения по окружности или по спирали под действием внешнего поля  $H_{ex}$  и переменного магнитного поля, вызванного током  $i(\omega)$  и направленного вдоль окружности провода (см. рис. 1). Таким образом, величина регистрируемого сигнала в обоих случаях зависит от приложенного внешнего поля, что служит основой использования МИ эффекта в магнитометрии.

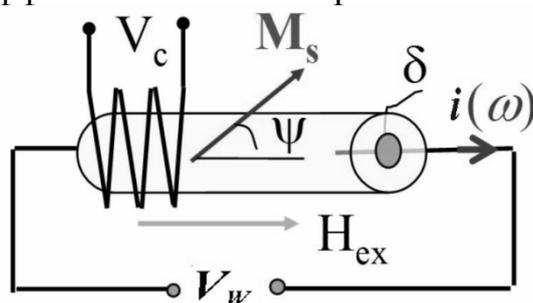


Рис. 1. Схема регистрации сигнала МИ в резистивной и индуктивной геометрии эксперимента.

Чем выше значение  $\mu_{ef}$ , тем сильнее должен проявляться МИ эффект. Поэтому в соотношения, связывающие величину снимаемого сигнала с внешними условиями и характеристиками материала [2], входят величины как эффективного значения магнитной проницаемости, так и толщины скин-слоя:

$$V_c = R_0(\pi na) \frac{a}{\delta_0} \left( (\sqrt{\mu_{ef}} - 1) \sin \psi \cos \psi \right) i, \quad (2)$$

$$V_w = R_0 \frac{a}{2\delta_0} \left( \sin^2 \psi + \sqrt{\mu_{ef}} \cos^2 \psi \right) i. \quad (3)$$

Здесь  $n$  – число витков на единицу длины детектирующей катушки,  $\psi$  – угол между вектором намагниченности и осью провода,  $\delta_0$  – толщина скин-слоя при  $\mu_{ef} = 1$ , определяемая выражением:

$$\delta_0 = c \left[ \rho / (2\pi\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где  $c$  – скорость света,  $\omega$  – круговая частота переменного тока,  $\rho$  – удельное электросопротивление материала ферромагнитного проводника.

При этом переменный сигнал возбуждения может представлять собой как гармонические колебания, так и гребенку импульсов одной полярности. Во втором случае за счет сглаживающих свойств системы появляется постоянная составляющая тока  $I_b$ , которая создает

стационарное подмагничивающее поле  $H_b$  в циркулярном направлении и способствует подавлению доменов в проводнике. Это в свою очередь снижает шумы и повышает чувствительность МИ сенсора. В нашем случае для возбуждения использовались импульсы с амплитудой 10 мА и длительностью около 60 нс, следующие с частотой повторения 8 МГц (меандр). Таким образом, скважность возбуждающего воздействия составляет две единицы.

Выбранный для эксперимента микропровод состоял из жилы магнитомягкого аморфного материала  $Co_{66,94}Fe_{3,83}Ni_{1,44}B_{11,51}Si_{14,59}Mo_{1,69}$  толщиной 19,2 мкм и оболочки кварцевого стекла с внешним диаметром 22,8 мкм. Аморфный материал проводника обладает крайне узкой петлей магнитного гистерезиса и имеет следующие характеристики: намагниченность насыщения  $M_s \sim 500$  Гс, эффективное поле циркулярной анизотропии, измеряемое при квазистатическом перемагничивании или в низкочастотном поле)  $H_k = 4-5$  Э, магнитная проницаемость, измеряемая на частоте 10 кГц в ненасыщенном образце (т.е. при намагничивании за счет процессов смещения доменных стенок), была на уровне 10000 ед. В высокочастотной области (и в отсутствие доменной структуры) проницаемость определяется процессами вращения намагниченности и зависит от параметров магнитной анизотропии материала с учетом вклада анизотропии формы образца (энергии размагничивающего поля).

В используемой нами геометрии эксперимента сигнал детектирующей катушки, охватывающей проводник, зависит от соотношения между тангенциальной и осевой составляющими намагниченности. С помощью выражений (2) и (3) можно оценить зависимость сигнала сенсора от приложенного внешнего магнитного поля в предположении однородного распределения намагниченности по окружности (при  $H_{ex} = 0$ ) или по спирали (при  $H_{ex} \neq 0$ ) в кольцевом внешнем слое провода. При этом можно не учитывать вклад магнитостатической энергии, поскольку составляющие намагниченности в аксиальном направлении, параллельные длинной оси образца, не создают внутри него размагничивающих полей, а тангенциальные компоненты образуют замкнутый контур и не образуют магнитных полюсов. Даже с учетом возможности существования кольцевых доменов в целом сохраняется непрерывность компоненты вектора намагниченности вдоль оси провода, и лишь наличие доменных стенок может сказаться на виде характеристики  $V(H)$ , уменьшении величины сигнала и чувствительности сенсора. Для предотвращения этого домены подавляют с помощью дополнительно циркулярного поля смещения, создаваемого постоянной составляющей осевого тока  $I_b$ .

При циркулярном типе анизотропии равновесную ориентацию вектора  $M_s$  как функцию зависимости его отклонения от аксиального направления  $\psi(H_{ex})$  в самом грубом приближении (в случае однородного распределения намагниченности по «работающей» части объема проводника и без учета действия высокочастотной составляющей тока, который, как предполагается, лишь вызывает небольшие возмущающие колебания вектора намагниченности) можно оценить из баланса действия двух факторов – циркулярной анизотропии, характеризуемой константой  $K$ , и результирующего магнитного поля  $H_{ex} + H_b$ , минимизируя суммарную энергию

$$E = K \cos^2 \psi - M_s (H_{ex} + H_b) =$$

$$= K \cos^2 \psi - M_s H_{ex} (\cos \psi \cos \psi_H + \sin \psi \sin \psi_H) - M_s H_b \sin \psi,$$
(5)

где  $\psi_H$  – угол, характеризующий ориентацию внешнего магнитного поля относительно оси проводника.

Приравнявая первую производную энергии по углу  $\psi$  к нулю, получим уравнение связи между напряженностью внешнего поля и углом отклонения вектора намагниченности от оси провода:

$$(H_K / H_{ex}) \sin \psi \cos \psi - \sin(\psi - \psi_H) + (H_b / H_{ex}) \cos \psi = 0,$$
(6)

где  $H_K \equiv 2K / M_s$  представляет собой эффективное значение поля циркулярной магнитной анизотропии, наведенной механическими напряжениями в микропроводе.

Если внешнее поле направлено вдоль оси провода ( $\psi_H = 0$ ), в отсутствие поля смещения решением уравнения (6) будет:

$$\psi = \begin{cases} \arccos(H_{ex} / H_K), & H_{ex} < H_K; \\ 0, & H_{ex} > H_K. \end{cases}$$
(7)

В более общем случае учет подмагничивания ( $H_b \neq 0$ ) приводит к тригонометрическому уравнению, определяющему зависимость равновесного угла от напряженности внешнего магнитного поля в неявной форме:

$$(H_K \sin \psi + H_b) = H_{ex} \operatorname{tg} \psi.$$
(8)

При  $H_{ex} = 0, \psi = 90^\circ$ , при  $H_{ex} \gg H_K + H_b$  вектор намагниченности приближается к направлению оси микропровода ( $\psi = 0$ ) с асимптотикой, определяемой выражением (8). При  $H_{ex} = H_K \sqrt{2} / 2 + H_b$  вектор намагниченности составляет с осью угол  $45^\circ$ . Численное решение уравнения (8) при материальных параметрах, определяемых условиями эксперимента, позволяют найти угол отклонения вектора намагниченности от оси проводника  $\psi$  и его проекцию на эту ось  $M_z$  как функцию напряженности внешнего магнитного поля.

При использовании импульсного возбуждения положительными полупериодами синусоидального сигнала или прямоугольными импульсами амплитудой  $i=10$  мА появляется составляющая, эквивалентная току смещения  $I_b$  с эффективным значением  $i_{ef}$  на уровне от  $i(\sqrt{2}/2)/2$  до  $i/2$ . Для толщины микропровода, применяемого в эксперименте, напряженность циркулярного поля смещения на его поверхности в Гауссовой системе можно оценить как  $H_b = i_{ef} / cr$ , или  $H_b = 0,1i_{ef} / r$ , если радиус провода берется в см, а ток в А. Таким образом,  $i_{ef} = (3,7...5)$  мА, и наиболее реалистичная оценка подмагничивающего поля составляет  $H_b \sim 0,4-0,5$  Э. При этом эффективное поле циркулярной анизотропии для материалов такого типа можно оценить, исходя из экспериментального графика  $V_c$  при гармоническом возбуждении, по моменту исчезновения сигнала за вычетом шума или воспользовавшись результатами работы [3], посвященной исследованию материалов данного типа.

На рис. 2 приведены расчетные зависимости  $\psi$  и  $M_z$  от нормированного значения внешнего магнитного поля при  $H_b = 0,5$  Э и выборе значения  $H_K = 4$  Э, которое обеспечивает разумную подгонку к экспериментальной кривой и согласуется с данными работы [4].

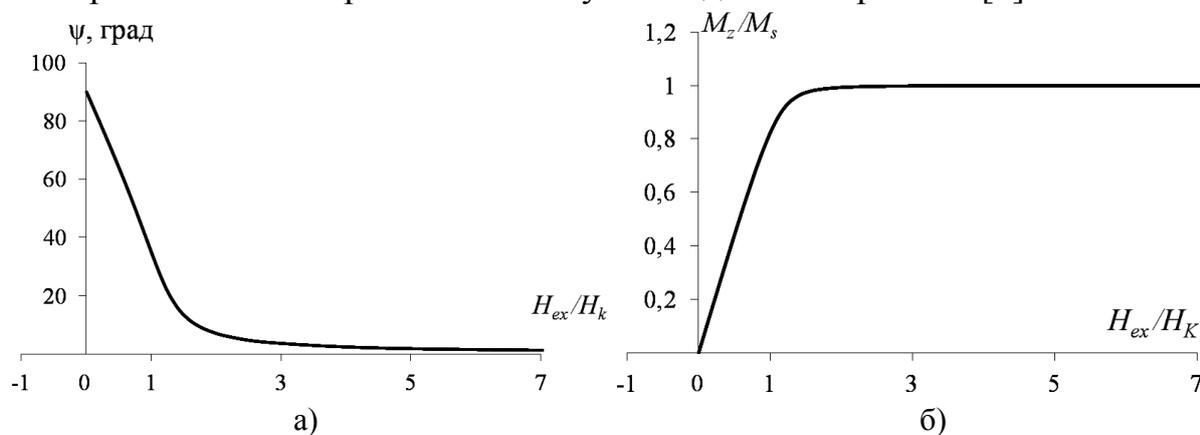


Рис. 2. Расчетные зависимости  $\psi(H_{ex})$  и  $M_s(H_{ex})$  при  $H_b = 0,5$  Э,  $H_K = 4$  Э.

Эффективное значение магнитной проницаемости как величину, зависящую от частоты возбуждения, можно найти с помощью соотношений, выведенных в работе [2]:

$$\mu_{ef} = 1 + 4\pi\chi \approx 4\pi\chi, \quad (9)$$

где кажущееся значение восприимчивости определяется выражением:

$$\chi = \frac{\omega_M(\omega_2 - j\tau\omega) + 4\pi\omega_M^2}{(\omega_1 - j\tau\omega)(\omega_2 + 4\pi\omega_M - j\tau\omega) - \omega^2}, \quad (10)$$

в котором

$$\begin{cases} \omega_1 = \gamma[H_{ex} \cos \psi + H_b \sin \psi + H_K \cos 2\psi], \\ \omega_2 = \gamma[H_{ex} \cos \psi + H_b \sin \psi + H_K \cos^2 \psi], \\ H_K = 2K / M_s, \omega_M = \gamma M_s, j = \sqrt{-1}, \end{cases} \quad (11)$$

а гиромагнитное отношение  $\gamma$  и параметр релаксации  $\tau$  принимаются соответственно равными  $1,76 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  и 0,2.

Полученное выше численное решение уравнения (8) с учетом параметров сенсорного элемента позволяет построить зависимость параметров  $\psi, \omega_1, \omega_2$ , от  $H_{ex}$  и затем упростить выражение (10), отбрасывая члены высоких порядков малости:

$$\chi = \omega_M / (\omega_1 - j\tau\omega) = (\omega_M \omega_1 + j\tau\omega_M \omega) / (\omega_1^2 + \tau^2 \omega^2). \quad (12)$$

Поскольку  $\tau^2 \omega^2 \sim 1 \cdot 10^{14} \text{ Гц}^2$ , а  $\omega_1^2$  в диапазоне полей  $H_{ex} = 0 \dots 8H_K$  меняется от  $10^{15} \text{ Гц}^2$  до  $25 \cdot 10^{16} \text{ Гц}^2$ , то вторым членом в знаменателе можно пренебречь; поэтому

$$\begin{aligned} \chi &= (\omega_M \omega_1 + j\tau\omega_M \omega) / \omega_1^2 = \omega_M / \omega_1 + j\tau\omega_M \omega / \omega_1^2, \\ \mu_{ef} &= 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi\omega_M / \omega_1 + 4\pi j\tau\omega_M \omega / \omega_1^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Результаты расчетов эффективного значения магнитной проницаемости по формуле (13) и сигнала датчика по формулам (2-3) приведены на рис. 3 и 4.

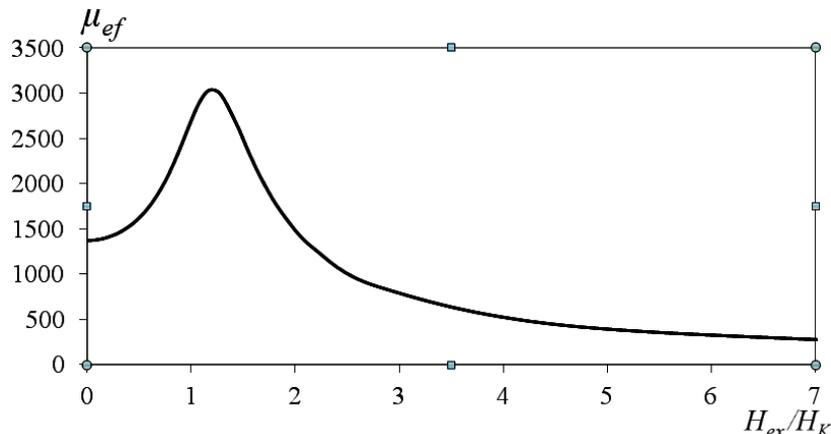


Рис. 3. Зависимость эффективного значения высокочастотной магнитной проницаемости от внешнего магнитного поля.

Датчик в магнитоиндуктивном исполнении обладает практически линейной характеристикой выходного сигнала при напряженности внешнего поля, не превышающей значение поля анизотропии, и обеспечивает более высокие значения сигнала, чем резистивная схема регистрации. При этом из-за роста в этом диапазоне полей величины проницаемости  $\mu_{ef}(H_{ex})$  максимум сигнала датчика смещается в сторону больших значений напряженности внешнего поля и меньших углов между вектором намагниченности и осью провода ( $\psi < 45^\circ$ ) по сравнению с

возбуждением гармоническим сигналом (без автосмещения). В данном случае согласно (8) максимум сигнала достигается при  $H_{ex} = 0,82H_K + 1,43H_b$ ,  $\psi = 35^\circ$ . Использование значения гиромагнитного отношения  $\gamma = 2 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , приводимого в литературе для материалов подобного рода, лишь незначительно увеличивает расчетную величину сигнала. Поскольку оценка частоты ферромагнитного резонанса в материале дает значение  $f_{res} \sim \gamma(4\pi M_s H_K)^{1/2} \sim 450 \text{ МГц}$ , значительно превышающее границы области используемых нами рабочих частот датчика, то МИ эффект не может быть связан с этим резонансом.

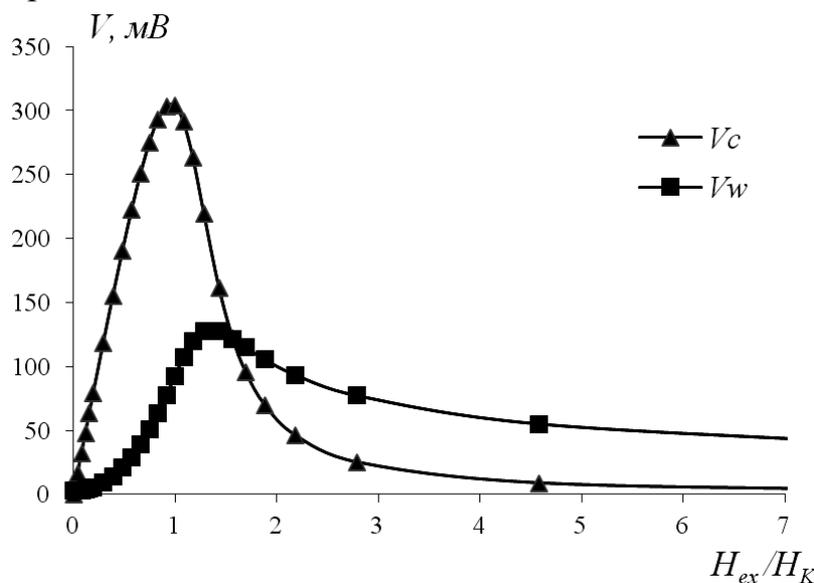


Рис. 4. Зависимость эффективного значения высокочастотной магнитной проницаемости от внешнего магнитного поля.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 13-08-01319.*

### Библиографический список:

1. **Mohri, K.** Amorphous wire and CMOS IC based magneto-impedance sensors – Origin, topics, and future / K. Mohri, Y. Honkura // *Sensor Letters*. – 2007. – V. 5. – No. 2. – P. 267-270.
2. **Makhnovskiy, D.P.** Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: Helical and circumferential / D.P. Makhnovskiy, L.V. Panina, D.J. Mapps // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – I. 14. – P. 144424-1-144424-17.
3. **Zhukov, A.** GMI effect in Co – rich glass coated microwires for sensor applications / A. Zhukov, K. García, M. Kuzminski, V. Zhukova, H. Lachowicz, J. Gonzalez, M. Vazquez // *Sensors & Transducers Magazine*. – 2004. – V. 41. – I. 3. – P. 174-180.
4. **Zhukova, V.** Optimization of giant magneto-impedance in Co – rich amorphous microwires / V. Zhukova, A. Chizhik, A. Zhukov, A. Torcunov, V. Larin, J. Gonzalez // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2002. – V. 38. – I. 5. – P. 3090-3092.

УДК 538.91+539.21+544.228

## ЭВОЛЮЦИОННЫЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ СТРУКТУР МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТО-СЕРЕБРО В РАМКАХ ПРИБЛИЖЕНИЯ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

В.С. Мясниченко

*Конструкторско-технологический институт приборостроения СО РАН*

*630058, г. Новосибирск, ул. Русская, 41*

*Алтайский государственный технический университет*

*656038, г. Барнаул, проспект Ленина, 46*

*virtson@gmail.com*

**Аннотация:** Рассчитаны структуры глобальных минимумов для кластеров  $Au_nAg_{14-n}$  всех составов. Межатомное взаимодействие моделировалось с помощью многочастичного потенциала Клери-Розато. Использована комбинация генетического алгоритма и метода имитации отжига для поиска глобальных минимумов. Получены шесть возможных конфигураций оптимальных геометрических изомеров.

**Ключевые слова:** кластер, наносплав, структура, оптимизация, золото, серебро.

### 1. Введение

В XXI веке наносплавы (нанокластеры двух и более металлов) являются предметом значительного интереса [1–4], как с точки зрения фундаментальной науки, так и для их практического применения в катализе, оптике и других областях. Наносплавы, являясь интерметаллическими материалами, обладают широким диапазоном физических свойств, при этом они проявляют ряд «наноразмерных» особенностей, не наблюдаемых в объемных материалах [5,6].

Атомная структура нанокластера является ключевым фактором, определяющим многие из его свойств. Тонкий баланс между поверхностью и внутренней энергией часто зависит от структуры, при фиксированном размере кластера. Структура биметаллических кластеров в свою очередь существенным образом зависит от соотношения размеров атомов металлов [7].

Проведено моделирование и оптимизация структуры биметаллических кластеров из 14 атомов в системе золото-серебро. Для данной бинарной системы характерно небольшое размерное несоответствие (менее 1%) и слабая тенденция к поверхностной сегрегации более крупных атомов серебра [8,9]. Поверхностная сегрегация серебра проявляется также в тройных металлических золотосодержащих системах [10–12]. В статье [8] приведены результаты глобальной оптимизации структуры  $Ag-Au$  кластеров размерами 34 и 38 атомов. Межатомное взаимодействие задавалось полуэмпирическим tight-binding потенциалом, как и в настоящей работе. Кластеры другого состава ( $Cu-Au$ ) из 14 атомов исследовались в работе [13].

## 2. Метод исследования

Моделирование биметаллических наносистем проводилось в рамках описанного в работах [14,15] межатомного потенциала. Потенциал Клери-Розато имеет парную отталкивающую (2) и многочастичную притягивающую составляющую (3), получаемых путем суммирования по всем  $N$  атомам:

$$E_{pot} = \sum_i^N \{E_r(i) - E_m(i)\} \quad (1)$$

$$E_r(i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N A(a,b) \exp\left(-p(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \quad (2)$$

$$E_m(i) = \sum_{j \neq i}^N \xi^2(a,b) \exp\left(-2q(a,b) \left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right)^{1/2} \quad (3)$$

где  $r_{ij}$  – это расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $r_0$  – радиус первой сферы в объемном материале; параметры  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$  и  $q$  установлены из полученных в физическом эксперименте значений энергии связи, параметра решетки и независимых упругих констант для объемного материала.

При расчете координационных чисел (КЧ) по первой сфере применён допуск, равный 20% от  $r_0$ .

Таблица 1. Параметры потенциала, используемые в настоящей работе.

атомы	$A(eV)$	$\xi(eV)$	$p$	$q$	$r_0(\text{Å})$
<i>Au-Au</i>	0,207	1,800	10,20	4,036	2,8838
<i>Au-Ag</i>	0,149	1,487	10,49	3,607	2,8864
<i>Ag-Ag</i>	0,103	1,189	10,850	3,180	2,8894

Потенциал Клери-Розато хорошо апробирован – использовался в ряде исследований свойств переходных, в том числе благородных, металлов различной размерности [16,17] и наносплавов [12,18].

Глобальная оптимизация структуры кластера с точки зрения геометрических изомеров (конформеров) и гомотопных конфигураций является NP-полной задачей, а число возможных конфигураций поднимается комбинаторно с увеличением размера кластера [19,20]. Без учёта точечной группы симметрии одного геометрического изомера  $N$ -атомного  $A$ - $B$  кластера, можно записать следующее выражение для числа его гомотопных конфигураций [19,20]:

$$P_{A,B}^N = \frac{N!}{N_A!N_B!} = \frac{N!}{N_A!(N - N_A)!} \quad (4)$$

где  $N$  – это общее число атомов,  $N_A$ ,  $N_B$  – число атомов сорта  $A$  и  $B$  соответственно. Для 14-атомного  $A_7B_7$  кластера, например, существует

3432 гомотопных конфигураций, хотя многие из них могут быть симметрично эквивалентными. Общее число конфигураций любого состава при заданной геометрии изомера равняется  $2^N$ .

Генетический алгоритм (ГА) является эвристической техникой поиска, основанной на принципах естественного отбора [21,22]. Он включает в себя операторы, являющиеся аналогами эволюционных процессов: мутация, скрещивание, селекция. ГА нашли широкое применение в зарубежных исследованиях физических и химических процессов [8,13,23–26] в тех случаях, где требуется решение сложной задачи оптимизации. Описание используемого генетического алгоритма приведено в работе [27].

В настоящем исследовании был применен комбинированный подход. В ходе моделирования параллельно (в параллельном вычислительном потоке) применялся метод классической молекулярной динамики для имитации плавного отжига кластеров от 500K (с шагом  $\Delta T = 1c^{-11}$ ). Также с помощью МД метода производилась релаксация при низкой температуре (1K) гомотопных конфигураций, полученных генетическим алгоритмом. Для интегрирования системы дифференциальных уравнений движения применен скоростной алгоритм Верле с шагом  $\Delta t = 1$  фс.

### 3. Результаты и обсуждение

Полученные оптимальные конформеры (глобальные минимумы, GM) для монометаллических кластеров золота и серебра и совпадают с результатами работ [13,28]. При этом кластеры  $Au_{14}$  и  $Au_{13}Ag$  обладают симметрией шестого порядка (см. рис. 1e), в отличие от кластеров  $Ag_{14}$  и  $AuAg_{13}$ , структура которых является икосаэдрической (см. рис. 1a).

Для других численных соотношений атомов золота и серебра найдены четыре типа/группы GM, также представленные на рис. 1. Данные изомеры различаются координационными числами атомов, что показано в таблице 2.

Изменение энергии связи в кластере определенного размера при смешивании сортов атомов можно рассчитать по формуле [20]:

$$\Delta E_{mix} = E_{pot} - \frac{N_A}{14} E_{14}^A - \frac{N_B}{14} E_{14}^B \quad (5)$$

где  $E_{pot}$  рассчитывается по формуле (1), а  $E^A$  и  $E^B$  – потенциальная энергия чистого кластера из 14 атомов сорта А либо В соответственно.

Максимальное по модулю значение  $\Delta E_{mix}$  на рис. 2 (сплошная линия) соответствует составу  $Au_4Ag_{10}$ , при котором биметаллический кластер имеет наибольшую термодинамическую устойчивость по сравнению с золотым либо серебряным кластером того же размера. Конфигурация GM

для  $Au_4Ag_{10}$  (см. рис. 1 б) имеет ось симметрии третьего порядка, атомы золота при этом образуют тетраэдр.

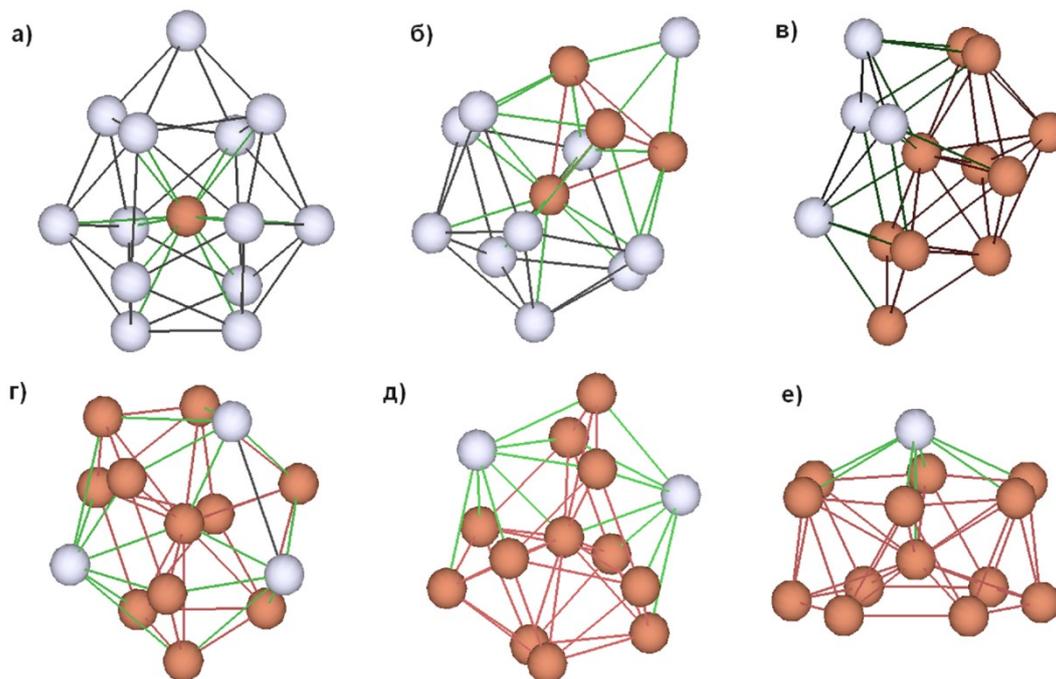


Рис. 1. Глобальные минимумы для кластеров:  $AuAg_{13}$  (а),  $Au_4Ag_{10}$  (б),  $Au_{10}Ag_4$  (в),  $Au_{11}Ag_3$  (г),  $Au_{12}Ag_2$  (д) и  $Au_{13}Ag$  (е) – представители шести групп изомеров. Атомы золота и серебра показаны красным и белым соответственно.

Таблица 2. Рассчитанные параметры наносплавов  $Au_nAg_{14-n}$  при различном  $n$ .

$n = N_{Au}$	$N_{Ag}$	$E_{pot} /$ атом	Тип $GM$	Распределение атомов по КЧ										
				3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	14	-2,362	1	0	1	0	10	2	0	0	0	0	1	0
1	13	-2,494	1	0	1	0	10	2	0	0	0	0	1	0
2	12	-2,588	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
3	11	-2,663	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
4	10	-2,733	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
5	9	-2,795	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
6	8	-2,856	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
7	7	-2,917	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
8	6	-2,976	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
9	5	-3,034	2	1	0	0	9	3	0	0	0	0	1	0
10	4	-3,090	3	0	1	1	10	1	0	0	0	0	1	0
11	3	-3,150	4	0	0	2	10	1	0	0	0	0	0	1
12	2	-3,203	5	0	0	1	10	2	0	0	0	0	0	1
13	1	-3,258	6	0	0	6	6	1	0	0	0	0	0	1
14	0	-3,307	6	0	0	6	6	1	0	0	0	0	0	1

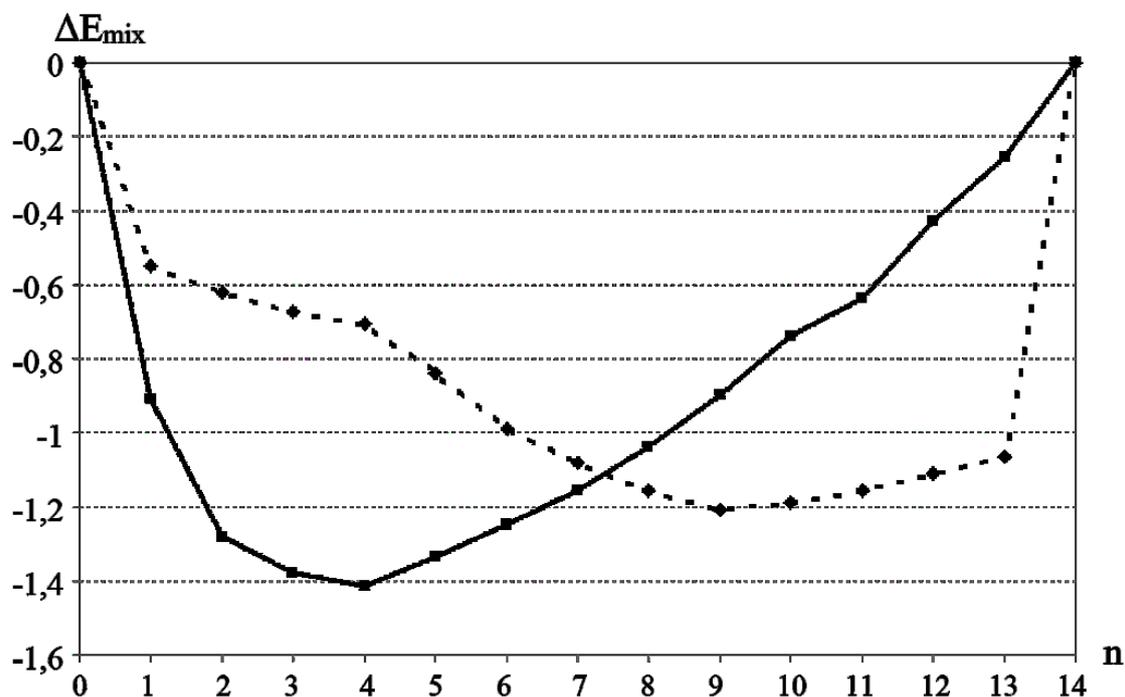


Рис. 2. Зависимость энергии смешивания  $\Delta E_{mix}$  от доли атомов золота. Сплошная линия – результаты для кластеров  $Au_nAg_{14-n}$ ; пунктирная линия – заимствовано из [13] для кластеров  $Au_nCu_{14-n}$ .

Среди 15 рассмотренных составов получено 6 типов оптимальных геометрических изомеров, соответствующих глобальным минимумам на энергетической поверхности. Типы 1 и 2 различаются координацией только одного атома и являются энергетически близкими конформерами. Это верно также для типов 3 и 4.

Во всех найденных GM, соответствующих биметаллическим кластерам, один из атомов золота находится ближе к центру масс кластера. Центральный атом золота имеет максимальное по кластеру координационное число:  $\max(\text{КЧ})=12$  при  $n < 11$  и  $\max(\text{КЧ})=13$  при  $n \geq 11$ .

#### 4. Заключение

Исследованы кластеры (наносплавы)  $Au_nAg_{14-n}$  с различным численным соотношением атомов золота и серебра. С помощью комбинированного оптимизационного подхода найдены структурные конфигурации, соответствующие глобальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Среди 15-ти рассмотренных составов найдено 6 групп оптимальных конформеров.

*Автор выражает благодарность научному руководителю – д.ф.-м.н. Старостенкову М.Д. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-31135 мол\_а).*

### Библиографический список:

1. **Alayoglu, S.** Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: a case study of *Pt–Ru* core-shell and alloy nanoparticles / S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang et al. // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – I. 10. – P. 3127-3137.
2. **Oderji, H.** System-dependent melting behavior of icosahedral anti-Mackay nanoalloys / H. Oderji, H. Behnejad, R. Ferrando, H. Ding // *RSC advances*. – 2013. – V. 3. – I. 44. – P. 21981-21993.
3. **Langlois, C.** Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles / C. Langlois, Z.L. Li, J. Yuan, D. Alloyeau et al. // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – I. 11. – P. 3381-3388.
4. **Liu, X.** Bimetallic nanoparticles: kinetic control matters / X. Liu, X. Liu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51. – I. 14. – P. 3311-3313.
5. Nanoalloys – synthesis, structure and properties / ed. D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau. – Springer, 2012. – 412 p.
6. **Ferrando, R.** Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // *Chemical Review American Chemical Society*, 2008. V. 108. – I. 3. – P. 845-910.
7. **Косилов, А.Т.** Молекулярно-динамическое моделирование двухкомпонентных кластеров *Cu–Ni*, *Cu–Pd* / А.Т. Косилов, А.А. Маливанчук, Е.А. Михайлов // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – № 7. – P. 1338-1342.
8. **Rossi, G.** Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size-matched *Ag–Pd*, *Ag–Au*, and *Pd–Pt* systems / G. Rossi, R. Ferrando, A. Rapallo, A. Fortunelli, et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – I. 19. – P. 194309-1-194309-9.
9. **Anandan, S.** Sonochemical synthesis of *Au–Ag* core-shell bimetallic nanoparticles / S. Anandan, F. Grieser, M. Ashokkumar // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – I. 39. – P. 15102-15105.
10. **Cheng, D.** Surface segregation of *Ag–Cu–Au* trimetallic clusters / D. Cheng, X. Liu, D. Cao, W. Wang et al. // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18. – I. 47. – P. 475702-1-475702-7.
11. **Subbaraman, R.** On the correlation between phonon spectra and surface segregation features in *Ag–Cu–Ni* ternary nanoalloys / R. Subbaraman, S.K. Sankaranarayanan // *Surface Science*. – 2011. – V. 605. – I. 15-16. – P. 1595-1605.
12. **Wu, X.** Structural optimization of *Cu–Ag–Au* trimetallic clusters by adaptive immune optimization algorithm / X. Wu, G. Wu, Y. Chen, Y. Qiao // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – I. 46. – P. 13316-13323.
13. **Darby, S.** Theoretical study of *Cu–Au* nanoalloy clusters using a genetic algorithm / S. Darby, T. V Mortimer-Jones, R.L. Johnston, C. Roberts // *Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – I. 4. – P. 1536-1550.
14. **Rosato, V.** Thermodynamical and structural properties of fcc transition metals using a simple tight-binding model / V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand // *Philosophical Magazine A*. – 1989. – V. 59. – I. 2. – P. 37-41.
15. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
16. **Mehl, M.J.** Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals / M.J. Mehl, D.

Papaconstantopoulos // *Physical Review B: Condensed Matter*. – 1996. – V. 54. – I. 7. – P. 4519-4530.

17. **Yen, T.-W.** Melting behavior of noble-metal-based bimetallic clusters / T.-W. Yen, P.J. Hsu, S.K. Lai // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. – 2009. – V. 7 (March). – P. 149-156.

18. **Ferrando, R.** Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters / R. Ferrando, A. Fortunelli, R.L. Johnston // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – I. 5. – P. 640-649.

19. **Jellinek, J.** Alloy clusters: structural classes, mixing, and phase changes. In: *Theory of atomic and molecular clusters: with a glimpse at experiments* / J. Jellinek, E.B. Krissinel. – Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – P. 277-308.

20. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnston // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – I. 10. – P. 2913-2922.

21. **Holland, J.H.** Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence / J.H. Holland – Ann Arbor, MI: University of Michigan Press, 1975. – 183 p.

22. **Goldberg, D.E.** Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning / D.E. Goldberg. – Addison-Wesley, 1989. – 372 p.

23. *Soft computing approaches in chemistry* / ed. H.M. Cartwright, L.M. Sztandera. – Heidelberg: Springer, 2003. – 320 p.

24. **Hartke, B.** Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms / B. Hartke // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – I. 39. – P. 9973-9976.

25. **Oganov, A.R.** Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications / A.R. Oganov, C.W. Glass // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – I. 24. – P. 244704-1-244704-15.

26. **Dugan, N.** Genetic algorithm – Monte Carlo hybrid geometry optimization method for atomic clusters / N. Dugan, Ş. Erkoç // *Algorithms*. 2009. – V. 45. – № 1. – P. 410-428.

27. **Мясниченко, В.С.** Структурная конфигурация двухкомпонентных нанокластеров системы *Cu–Au* / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2010. – Т. 7. – № 4. – С. 14-20.

28. **Michaelian, K.** Structure and energetics of *Ni*, *Ag*, and *Au* nanoclusters / K. Michaelian, N. Rendón, I.L. Garzón // *Physical Review B: Condensed Matter*. – 1999. – V. 60. – I. 3. – P. 2000-2010.

УДК 541.1

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ «СТРУКТУРА АЛЛЕНОВ $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ – ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ»

Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков

Тверской государственный университет

170002, Тверь, Садовый пр., 35

smolyakov@inbox.ru

**Аннотация:** Для ряда структурных изомеров алленов  $C_nH_{2n-2}$  на основе аддитивно-группового метода (с учетом первого окружения по атомам) получена 9-константная аддитивная схема расчета их физико-химических свойств. Выявлены две линейные зависимости. По полученной формуле проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ , не изученных экспериментально.

**Ключевые слова:** аддитивные схемы, аллены, теплота испарения, парные и кратные невалентные взаимодействия, аддитивно-групповой метод.

Для расчета и прогнозирования физико-химических свойств  $P$  веществ, молекулы которых содержат в цепи гетероатом, полезны аддитивные схемы [1-4].

Цель работы: 1) сформировать гомологический ряд структурных изомеров алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ ; 2) для гомологического ряда алленов  $C_nH_{2n-2}$  построить аддитивную схему, учитывающую парные и кратные невалентные взаимодействия не далее чем через один атом; 3) провести отбор опытных данных по  $L_{nbt}$  для ряда алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ ; 4) по полученной формуле провести численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алленов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования.

Аллены - простейшие представители класса гомокумуленов. Особенностью алленов, определяющей их химические свойства, является наличие двух кумулированных двойных связей, где центральный атом углерода находится в состоянии  $sp$ -гибридизации, а крайние – в состоянии  $sp^2$ . Следствием такой гибридизации является линейность системы кумулированных связей и взаимная перпендикулярность  $\pi$ -связей и концевых заместителей. Следствием этого является аксиальная хиральность (точечная группа  $D_{2d}$ ) асимметрично замещенных алленов, образующих энантиомеры.

Аллены широко применяют в органическом синтезе. Они являются промежуточными продуктами при получении простагландинов, феромонов, витаминов, лекарственных препаратов и др. Аллены

обнаружены среди метаболитов низших грибов, высших растений, а также продуктов жизнедеятельности морских гидробионтов и насекомых.

Принципы построения феноменологических (аддитивных) методов просты. Для каждой молекулы гомологического ряда определяется число внутримолекулярных атом-атомные взаимодействия: одноцентровых ( $P_\alpha$ ), двухцентровых ( $P_{\alpha\beta}$ ), трёхцентровых ( $P_{\alpha\beta\gamma}$ ) и т. д. Постулируется, что некоторое (экстенсивное) свойство вещества ( $P$ ) может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые, двухцентровые, тройные и т.д. [1,2].

$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} P_{\alpha\beta\gamma} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} P_{\alpha\dots\beta\gamma} + \dots \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем атомам ( $P_\alpha$ ), парам атомов ( $P_{\alpha\beta}$ ), тройкам атомов ( $P_{\alpha\beta\gamma}$ ), тройкам несвязных атомов около связи ( $P_{\alpha\dots\beta\gamma}$ ) и т. д. Уравнение (1) распространяется на скалярные (энтальпия образования, энтропия, молярный объём и т. п.), векторные (электрический дипольный момент) и тензорные (поляризуемость) свойства веществ в разных агрегатных состояниях [1,2]. При использовании уравнения (1) для молекул исследуемого ряда вводится определённая классификация их структурных элементов. Атомы, связи, пары несвязанных атомов, тройки несвязанных атомов через один, два и т.п. в молекулах ряда считаются приближенно одинаковыми (трансферабельность) [1,2].

Для гомологического ряда структурных изомеров алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$  установлено [5] следующее количество структурных изомеров (см. Таблицу 1):

Таблица 1. Количество структурных изомеров в гомологическом ряду.

$C_n$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$	Всего
$N_{\text{изомеров}}$	-	-	1	1	3	5	13	27	66	152	268

Для расчета физико-химического свойства структурных изомеров алленов в зависимости от полноты учета взаимного влияния атомов, связей, парных и (или) кратных взаимодействий несвязанных атомов через один атом можно построить аддитивные схемы с разным набором параметров (в разных приближениях) [1].

В качестве рабочей схемы для молекул алленов выбрана систематика с классификацией молекулярных фрагментов с учетом полного первого окружения по атомам (аддитивно-групповой метод):

$$\begin{aligned}
 P(C_n H_{2n-2}) = & n_{HH\dots C}^{-C=C=} p_{HH\dots C}^{-C=C=} + n_{C^*H\dots C}^{-C=C=} p_{C^*H\dots C}^{-C=C=} + n_{C^*C^*\dots C}^{-C=C=} p_{C^*C^*\dots C}^{-C=C=} + \\
 & + n_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=} + n_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=} + n_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} + \\
 & + n_{C=C=C\dots CCC}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots CCC}^{-C^*=} + n_{H_3C}^C p_{H_3C}^C + n_{H_2CC}^C p_{H_2CC}^C + n_{HC_3}^C p_{HC_3}^C + n_{C_4}^C p_{C_4}^C,
 \end{aligned} \quad (2)$$

где  $p_{HH\dots C}^{-C=C=}$ ,  $p_{C^*H\dots C}^{-C=C=}$ , ...,  $p_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=}$ ,  $p_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=}$ , ...,  $p_{HC_3}^C$ ,  $p_{C_4}^C$  – эмпирические параметры, определяемые методом наименьших квадратов (мнк) из опыта [6]; а  $n_{HH\dots C}^{-C=C=}$ ,  $n_{C^*H\dots C}^{-C=C=}$ , ...,  $n_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=}$ ,  $n_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=}$ , ...,  $n_{HC_3}^C$ ,  $p_{C_4}^C$  – их числа. Формула (2) содержит 11 постоянных, хотя число независимых констант среди этих постоянных равно только 9 (см. Таблицу 2). В рамках принятой схемы (2) имеются две линейные зависимости. Легко видеть, что числа фрагментов вида  $n_{C^*C^*\dots C}^{-C=C=} = [A - (C^*)_2]$  и  $n_{C=C=C\dots CCC}^{-C^*=} = [C^* - (A)(C)_3]$  в структурных формулах ряда молекул алленов являются линейными комбинациями разновидностей других фрагментов схемы (2):

$$\begin{aligned}
 n_{C^*C^*\dots C}^{-C=C=} = & 0,2n_{HH\dots C}^{-C=C=} - 0,4n_{C^*H\dots C}^{-C=C=} + 0,6n_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=} + 0,4n_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=} + 0,2n_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} + \\
 & + 0,2n_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} + 0,2n_{H_3C}^C - 0,2p_{HC_3}^C - 0,4p_{C_4}^C,
 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 n_{C=C=C\dots CCC}^{-C^*=} = & -0,333n_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=} - 0,667n_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} + 0,333n_{H_3C}^C - \\
 & - 0,333p_{HC_3}^C - 0,667p_{C_4}^C.
 \end{aligned} \quad (4)$$

С учетом линейных зависимостей (3) и (4), схема (2) для практических расчетов свойства  $P$  структурных изомеров алленов  $C_n H_{2n-2}$  с учетом полного первого окружения по атомам переписывается в виде:

$$\begin{aligned}
 P(C_n H_{2n-2}) = & n_{HH\dots C}^{-C=C=} p_{HH\dots C}^{-C=C=} + n_{C^*H\dots C}^{-C=C=} p_{C^*H\dots C}^{-C=C=} + \\
 & + n_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots HHH}^{-C^*=} + n_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots CHH}^{-C^*=} + \\
 & + n_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} p_{C=C=C\dots CCH}^{-C^*=} + n_{H_3C}^C p_{H_3C}^C + n_{H_2CC}^C p_{H_2CC}^C + n_{HC_3}^C p_{HC_3}^C + n_{C_4}^C p_{C_4}^C.
 \end{aligned} \quad (5)$$

Формула (5) содержит 9 параметров и может быть использована как рабочая. В Таблице 2 приведены экспериментальные значения [6] теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$  (кДж/моль).

Для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  268 структурных изомеров алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$  числовые значения параметров схемы (5), найденные мнк, и статистические характеристики ( $N$  – число опытных данных,  $n$  – число постоянных в формуле (5),  $R$  – ранг матрицы коэффициентов схемы,  $r$  – коэффициент корреляции,  $[\varepsilon]$  – среднее абсолютное отклонение,  $\varepsilon_{\max}$  – максимальное отклонение) приведены в Таблице 3.

В Таблице 4 приведены рассчитанные по (5) числовые значения  $L_{nbt}$  60 алленов  $C_7H_{12} - C_{10}H_{18}$ , кДж/моль, не изученных экспериментально.

Таблица 2. Экспериментальные значения [6] теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ , кДж/моль.

Молекула	$L_{nbt}$ алленов [6]	Молекула	$L_{nbt}$ алленов [6]
$CH_2=C=CH_2$	22,328	$(n-C_3H_7)C=C=CH_2$	29,609
$CH_2=C=CHCH_3$	24,220	$(CH_3)_2C=C=C(CH_3)_2$	30,478
$CH_3CH=C=CHCH_3$	27,760	$(n-C_4H_9)C=C=CH_2$	32,358
$(CH_3)_2C=C=CH_2$	26,657	$CH_3(CH_2)_4HC=C=CH_2^*$	35,107*
$(C_2H_5)CH=C=CH_2$	26,886	$H_2C=C=CH(CH_2)_5CH_3^*$	37,856*
$(CH_3)_2C=C=CH(CH_3)$	28,966	$(нео-C_5H_{11})HC=C=C(CH_3)_2$	41,530
$(C_2H_5)CH=C=CH(CH_3)$	28,830	$CH_3C(CH_3)_2C(CH_3)_2HC=C=CH_2$	44,594
$(C_2H_5)(CH_3)C=C=CH_2$	28,856	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2HC=C=CH_2$	42,613
$(изо-C_3H_7)C=C=CH_2$	28,792	$H_2C=C=CH(CH_2)_6CH_3^*$	40,605*

\* Значения «опытных» величин рассчитаны с использованием инкремента (2,749 кДж/моль), как разница между значениями  $L_{nbt}$  цепей n-алленов.

Таблица 3. Числовые значения параметров схемы (5) для расчета теплот испарения при нормальной  $T$  кипения  $L_{nbt}$  алленов  $C_7H_{12} - C_{10}H_{18}$ , кДж/моль.

Группа	Параметр	Значения	Группа	Параметр	Значения
[A- (H) <sub>2</sub> ]	$P_{HH...C}^{-C=C=}$	8,802	[C* - (A)(C) <sub>3</sub> ]	$P_{C=C=C...CCC}^{-C*-}$	-**
[A- (H)(C*)]	$P_{C*H...C}^{-C=C=}$	4,728	[C-(C)(H) <sub>3</sub> ]	$P_{H_3C}^C$	5,267
[A- (C*) <sub>2</sub> ]	$P_{C*C*...C}^{-C=C=}$	-**	[C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> ]	$P_{H_2CC}^C$	2,762
[C* - (A)(H) <sub>3</sub> ]	$P_{C=C=C...HHH}^{-C*-}$	6,494	[C-(C) <sub>3</sub> (H)]	$P_{HC_3}^C$	0,000673
[C* - (A)(C)(H) <sub>2</sub> ]	$P_{C=C=C...CHH}^{-C*-}$	3,286	[C-(C) <sub>4</sub> ]	$P_{C_4}^C$	-0,000654
[C* - (A)(C) <sub>2</sub> (H)]	$P_{C=C=C...CCH}^{-C*-}$	0,00			
Статистические характеристики					
$N$	18	$R$	9	$[\varepsilon]$	0,13
$n$	11	$r$	0,9994	$\varepsilon_{max}$	0,59 в точке $CH_3-CH=C=CH-CH_3$

\* (A) это  $-C=C=C-$  — производные с двумя двойными связями у одного атома углерода.

\*\* Обозначены линейно зависимые параметры схемы (2).

Из расчетов  $L_{nbt}$  по формуле (5) и Таблице 4 видно, что схема с учетом первого окружения по атомам может быть использована для прогнозирования теплот испарения  $L_{nbt}$  алленов ( $C_nH_{2n-2}$ ), еще неизученных или малоизученных экспериментально.

Таблица 4. Рассчитанные по (5) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nbt}$  алленов  $C_7H_{12} - C_{10}H_{18}$ , кДж/моль.

Молекула аллена	$nC$	Расчет $L_{nbt}$	Молекула аллена	$nC$	Расчет $L_{nbt}$
$(C_2H_5)HC=C=C(CH_3)_2$	7	30,996	$H_2C=C=CHCH_2CH_2C(CH_3)_3$	9	40,108
$(C_2H_5)(CH_3)C=C=CH(CH_3)$	7	30,996	$H_2C=C=CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	37,603
$(изо-C_3H_7)HC=C=CH(CH_3)$	7	31,211	$H_2C=C=CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_3$	9	37,603
$(н-C_3H_7)HC=C=CH(CH_3)$	7	31,992	$(изо-C_3H_7)HC=C=C(CH_3)(н-C_3H_7)$	10	37,799
$(н-C_3H_7)(CH_3)C=C=CH_2$	7	31,339	$(н-C_2H_5)HC=C=C(CH_3)(н-C_3H_7)$	10	38,580
$(втор-C_4H_9)HC=C=CH_2$	7	31,554	$(н-C_3H_7)HC=C=CHCH(CH_3)(C_2H_5)$	10	38,795
$(C_2H_5)(CH_3)C=C=C(CH_3)_2$	8	32,762	$(н-C_3H_7)HC=C=CHCH_2CH_2C_2H_5$	10	39,576
$(CH_3)_2C=C=CH(изо-C_3H_7)$	8	32,977	$(CH_3)_2C=C=C(CH_3)(н-C_4H_9)$	10	38,287
$(н-C_3H_7)HC=C=CH(CH_3)_2$	8	33,758	$(C_2H_5)C=C=C(CH_3)(н-C_4H_9)$	10	38,580
$(C_2H_5)C=C=CH(н-C_3H_7)$	8	34,051	$H_2C=C=C(н-C_3H_7)CH(CH_3)C_2H_5$	10	38,143
$H(CH_3)C=C=CHCH(CH_3)(C_2H_5)$	8	33,973	$H_2C=C=C(н-C_3H_7)(н-C_4H_9)$	10	38,924
$H(CH_3)C=C=CH(н-C_4H_9)$	8	34,754	$(CH_3)_2C=C=CHCH(C_2H_5)CH_2CH_3$	10	38,502
$H_2C=C=CH(CH_3)(н-C_4H_9)$	8	34,102	$(CH_3)_2C=C=CH(н-C_5H_{11})$	10	39,283
$H_2C=C=CH(CH_3)(н-C_3H_7)$	8	34,317	$(C_2H_5)HC=C=CHCH(C_2H_5)_2$	10	38,795
$H_2C=C=CHCH_2C(CH_3)_3$	8	37,345	$(C_2H_5)HC=C=CH(н-C_5H_{11})$	10	39,576
$(н-C_3H_7)HC=C=C(C_2H_5)(CH_3)$	9	35,818	$(CH_3)HC=C=CH_3CH(C_2H_5)_2$	10	38,502
$(изо-C_3H_7)HC=C=CH(н-C_3H_7)$	9	36,033	$(CH_3)HC=C=CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_3$	10	41,530
$(н-C_3H_7)HC=C=CH(н-C_3H_7)$	9	36,814	$H_2C=C=C(C_2H_5)CH(C_2H_5)_2$	10	38,143
$(C_2H_5)_2C=C=C(CH_3)(н-C_3H_7)H$	9	35,524	$H_2C=C=C(C_2H_5)CH_2CH(CH_3)_3$	10	41,171
$(CH_3)_2C=C=CHCH(CH_3)(C_2H_5)$	9	35,740	$H_2C=C=C(C_2H_5)(CH_2)_4CH_3$	10	38,924
$(CH_3)_2C=C=CH(CH_2)_3(CH_3)$	9	36,521	$(CH_3)HC=C=CHCH(CH_3)(н-C_4H_9)$	10	39,498
$(C_2H_5)HC=C=CH(CH_2)_3(CH_3)$	9	36,814	$(CH_3)HC=C=CHCH_2C(CH_3)_2(C_2H_5)$	10	42,527
$H_2C=C=C(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$	9	36,161	$(CH_3)HC=C=CH(CH_2)_5CH_3$	10	40,279
$(CH_3)HC=C=CHCH(C_2H_5)CH_2CH_3$	9	36,736	$H_2C=C=C(CH_3)CH(C_2H_5)(н-C_3H_7)$	10	38,846
$(CH_3)C=C=CHCH_2C(CH_3)_2CH_3$	9	39,764	$H_2C=C=C(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)_3$	10	41,874
$(CH_3)C=C=CH(CH_2)_4CH_3$	9	37,517	$H_2C=C=C(CH_3)(CH_2)_5CH_3$	10	39,627
$H_2C=C=C(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_3$	9	39,111	$H_2C=C=CH(CH_2)C(C_2H_5)_2CH_3$	10	42,870
$H_2C=C=C(CH_3)(CH_2)_4CH_3$	9	36,864	$CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_2HC=C=CH_2$	10	42,613
$H_2C=C=CHCH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_3$	9	37,079	$H_2C=C=CH(CH_2)_4C(CH_3)_2$	10	40,365
$H_2C=C=CHCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	40,108	$H_2C=C=CH(CH_2)_6CH_3$	10	40,623

## Заключение

Показана плодотворность использования феноменологических моделей для расчета физико-химических свойств (см. Таблицы 3 и 4) алленов. Показано, что аддитивно-групповой метод, учитывающий первое окружение по атомам с фрагментацией структурных элементов молекулы аллена не далее чем через один атом, применим для расчета свойств алленов. По известным литературным данным для теплот испарения  $L_{nbt}$  алленов методом наименьших квадратов определены числовые значения параметров (вклады групп) разработанной схемы. Отмечено, что рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными. По предложенной аддитивной схеме впервые определены 60

значений теплот испарения при нормальной температуре кипения  $L_{nb}$  алленов  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ , не изученных экспериментально.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Государственный контракт П304 от 06.05.2010.*

### **Библиографический список:**

1. **Степанов, Н.Ф.** Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, Н.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: МГУ, 1976. – 300 с.
2. **Доди, Ж.-П.** Локализация и делокализация в квантовой химии / Ж.-П. Доди, О. Рожа. Под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Изд-во Мир, 1978. – С. 179-240.
3. **Станкевич, М.И.** Топологические индексы в органической химии / М.И. Станкевич, И.В. Станкевич, Н.С. Зефилов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – Вып. 3. – С. 337-366.
4. **Жохова, Н.И.** Расчет энтальпии сублимации методом QSPR с применением фрагментного подхода / Н.И. Жохова, И.И. Баскин, В.А. Палюлин, А.Н. Зефилов, Н.С. Зефилов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – № 12. – С. 1966-1970.
5. **Смоляков, В.М.** Рекуррентные формулы для перечисления изомеров гетероцепных молекул и их радикалов / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов // Вестник Тверского государственного университета. Серия Химия. – 2009. – № 9. – С. 65-78.
6. **Yaws, C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons / C.L. Yaws. – Norwich, NY: William Andrew inc., 2008. – 809 p.

УДК 546.34.882.4 535.361

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  
 $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ АТМОСФЕРНОМ И  
ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

М.Н. Палатников, В.В. Ефремов, О.В. Макарова, Н.В. Сидоров  
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН»  
184209, Апатиты, Академгородок, 26а  
palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru

**Аннотация:** Исследованы структурные и электрофизические характеристики твердого раствора (ТР)  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ . Синтез ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  при высоком давлении позволяет достигать более высокой степени упорядочения структуры. При этом возрастает величина диэлектрической проницаемости и ионной проводимости с одновременным уменьшением энтальпии активации ионного транспорта по сравнению с твердым раствором  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , полученным по обычной керамической технологии.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические твердые растворы, термобарический синтез, обычная керамическая технология, комбинационное рассеяние света, диаграммы адмитанса, структурное упорядочение, ионная проводимость, энтальпия активации.

Сегнетоэлектрические (СЭ) ТР на основе ниобата натрия обладают относительно низкой плотностью, высокими значениями скорости звука и пьезоэлектрических характеристик [1,2]. Существует ряд работ, посвященных исследованиям СЭТР  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  [2–6]. Структура отдельных фаз и свойства СЭТР  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  зависят от микрооднородности и степени структурного упорядочения, о чем свидетельствует их чувствительность к условиям получения образцов. Исследования физических свойств керамических сегнетоэлектриков сопровождаются разработкой новых способов получения керамик. Одним из перспективных методов керамической технологии является термобарический синтез. В работе, на примере СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  со структурой перовскита, показано влияние термобарической обработки на структуру и электрофизические свойства исследуемых материалов.

Синтез керамических СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  осуществлялся по двум технологиям: синтез при атмосферном давлении (по обычной керамической технологии) и термобарический синтез при высоком давлении. Синтез под высоким давлением осуществлялся на прессовой установке ДО 138А. Синтез образцов производился под давлением  $P=6$  ГПа и температуре  $T=1400$  и  $1800K$  [6-8]. Рентгенодифракционные

исследования проводились на дифрактометрах ДРОН-3 и Rigaku D/Max-B с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке.

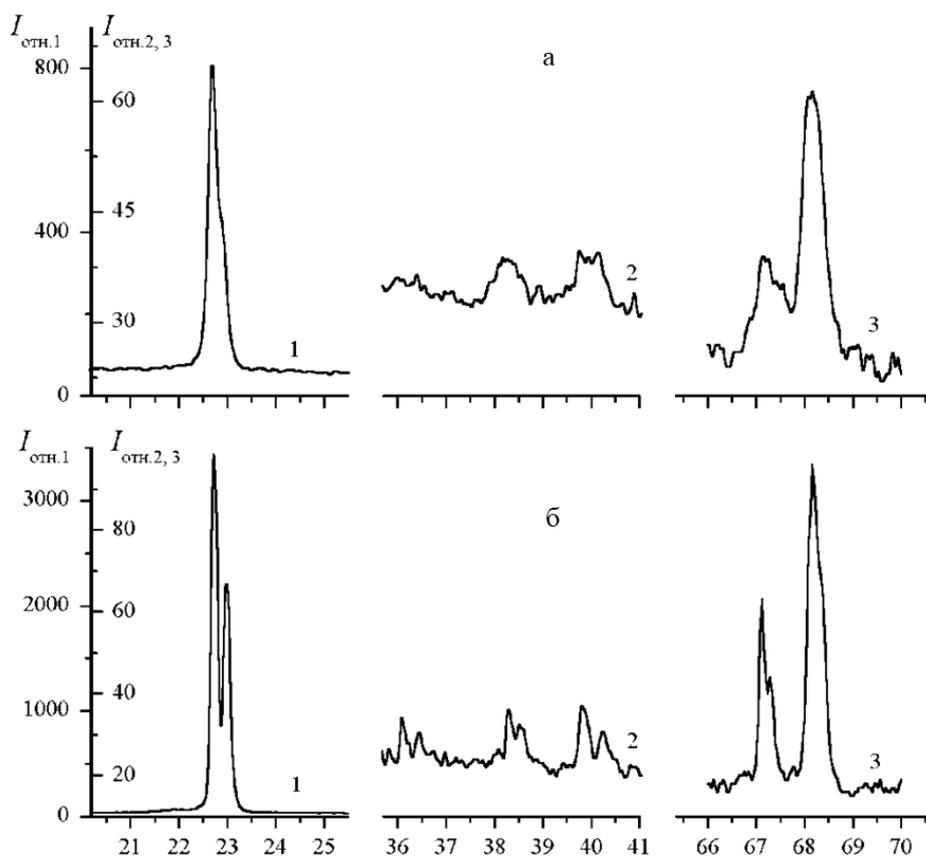


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм ТР высокого давления  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  при температуре синтеза 1400K (а) и при 1800K (б).

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света осуществлялась на спектрографе T64000 производства HoribaJobinYvon. Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследована дисперсия комплексного адмитанса СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  в диапазоне частот  $25-10^6$  Гц в режиме ступенчатого нагрева [9]. СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  характеризуются наличием ряда фазовых переходов, которые обусловлены различным типом искажений кристаллической решетки [3,6]. Структура керамики  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  высокого давления зависит от температуры синтеза. Линии рентгеновского дифракционного спектра образцов  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при 1400K размыты (см. рис. 1 а), что указывает на наличие существенных внутренних напряжений, создаваемых при синтезе в условиях высокого давления, и малый размер областей когерентного рассеяния. При температуре синтеза 1800K происходит процесс рекристаллизации, приводящий к отжигу напряжений и

увеличению областей когерентного рассеяния. В результате линии рентгеновского дифракционного спектра становятся узкими и хорошо разрешаются (см. рис. 1 б). Исследования показали, что ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированный при высоком давлении, кристаллизуется в основном в ромбическую структуру ( $P$  фаза, характеризуемая моноклинным искажением приведенной перовскитной ячейки ( $Pbcm$ )). Кроме того, наблюдается примесь ромбической фазы  $P_1$  ( $Pc2_1b$ ) с ромбическим искажением приведенной ячейки. Фазовый состав образцов ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  прокаленных до температур  $\sim 1150K$  не изменяется. Однако при температурах выше  $1150K$  появляется  $Rh$  - фаза, имеющая ромбоэдрическую структуру ( $R3c$ ). При температуре выше  $1200K$  система полностью переходит в ромбоэдрическую  $R3c$  структуру. Этот переход является необратимым и  $Rh$  - фаза сохраняется как при закалке, так и при медленном охлаждении образцов от температуры  $1200K$  [7,8]. СЭТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , полученный по обычной керамической технологии имеет ромбоэдрическую структуру ( $Rh$  - фаза) без примеси ромбических фаз [6].

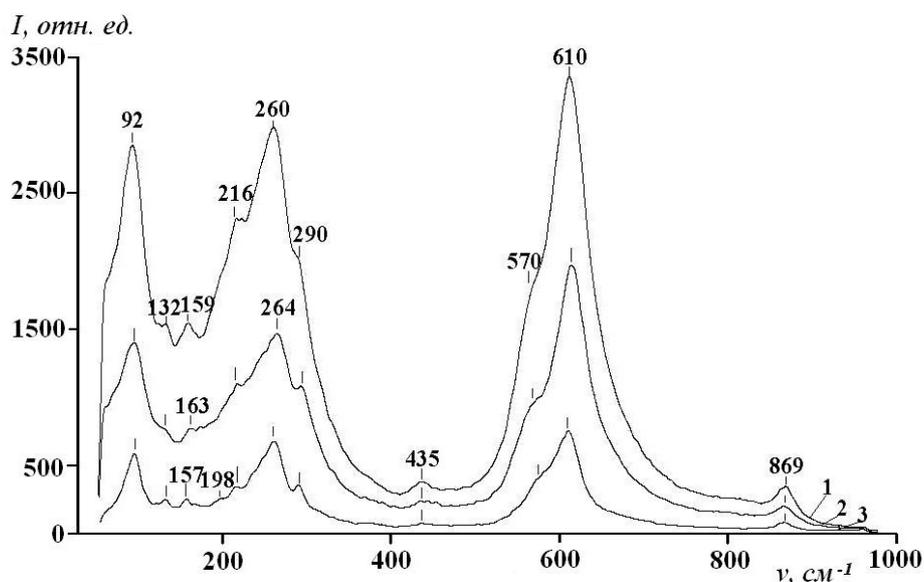


Рис. 2. Спектры КРС  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ : 1 – синтез при нормальном давлении ( $T_c = 1250^\circ C$ ), 2 – синтез при высоком давлении ( $T_c = 1800K$ ), 3 – синтез при высоком давлении ( $T_c = 1400K$ ).

Вероятно, образование ромбических фаз  $P$  и  $P_1$  в ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  высокого давления связано с более высоким локальным упорядочением и однородностью распределения катионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в  $A$ -подрешетке. По измеренным межплоскостным расстояниям исследуемых  $P$ - и  $Rh$ -фаз СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  высокого давления определены средние параметры

приведенной ячейки и угол ромбоэдрического искажения для *Rh*-фазы (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Средние параметры приведенной ячейки СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  высокого давления.

Ромбическая <i>P</i> , Å	Ромбоэдрическая <i>Rh</i> , Å	Угол ромбоэдрического искажения для <i>Rh</i> -фазы, град
3,897	3,902	89,1

На рис. 2 приведены спектры КРС СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при нормальном и высоком давлениях.

В спектрах КРС  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  присутствуют четыре группы линий, соответствующие фундаментальным колебаниям структурных единиц СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ : линия  $92\text{ см}^{-1}$  отвечает либрациям кислородных октаэдров как целого, линии в области  $120\text{--}170\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям катионов  $Li^+$  и  $Na^+$  в кубооктаэдрах, в области  $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$  располагаются линии, отвечающие колебаниям катионов  $Nb^{5+}$  в октаэдрах, а в области  $400\text{--}950\text{ см}^{-1}$  располагаются линии колебания кислородного каркаса структуры, причем в области  $800\text{--}950\text{ см}^{-1}$  находится линия валентных мостиковых колебаний атомов кислорода в мостике  $Nb\text{--}O\text{--}Nb$ . Заметно, что относительные интенсивности отдельных линий в спектре КРС при изменении условий синтеза меняются (см. рис. 2). При этом частоты линий остаются постоянными, что свидетельствует о том, что длины связей между ионами в структуре не изменяются. Как известно, полносимметричные колебания вызывают наибольшие изменения поляризуемости элементарной ячейки и наиболее интенсивны в спектрах КРС [10]. Поэтому можно предположить, что наиболее интенсивные линии в спектрах исследованных нами ТР соответствуют полносимметричным колебаниям. Ширина некоторых линий спектра КРС СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированного при нормальном давлении, больше в сравнении с шириной линий спектра СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при высоком давлении. Так, ширина линии  $570\text{ см}^{-1}$ , отвечающей дважды вырожденным колебаниям кислородных октаэдров, во всех трех образцах ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  одинакова, в то время как ширина линии  $610\text{ см}^{-1}$ , отвечающей полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров, заметно меньше для образцов, синтезированных при высоких давлениях (см. Таблицу 2). Значительное уменьшение ширины наблюдается, также для линий  $91\text{ см}^{-1}$ ,  $290\text{ см}^{-1}$ ,  $869\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о большем локальном упорядочении кислородных октаэдров в СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  высокого давления. Данные спектроскопии КРС подтверждают более

высокую степень упорядочения структуры в ромбической  $R$ -фазе СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированного при высоком давлении.

Таблица 2. Значение частот и ширин линий в спектрах КРС керамических образцов СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при нормальном и высоком давлениях.

$Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ нормальное давление, $T_c = 1150^\circ C$		$Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокое давление, $T_c = 1500^\circ C$		$Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ высокое давление, $T_c = 1100^\circ C$	
Частота, $см^{-1}$	Ширина линии, $см^{-1}$	Частота, $см^{-1}$	Ширина линии, $см^{-1}$	Частота, $см^{-1}$	Ширина линии, $см^{-1}$
91	50	92	45	95	29
132	23	132	20	132	21
159	35	163	63	157	43
216	87	216	69	216	69
260	36	264	36	264	34
290	89	290	55	290	12
435	20	435	16	435	34
570	30	570	30	570	30
610	67	610	57	610	40
869	30	869	29	869	19

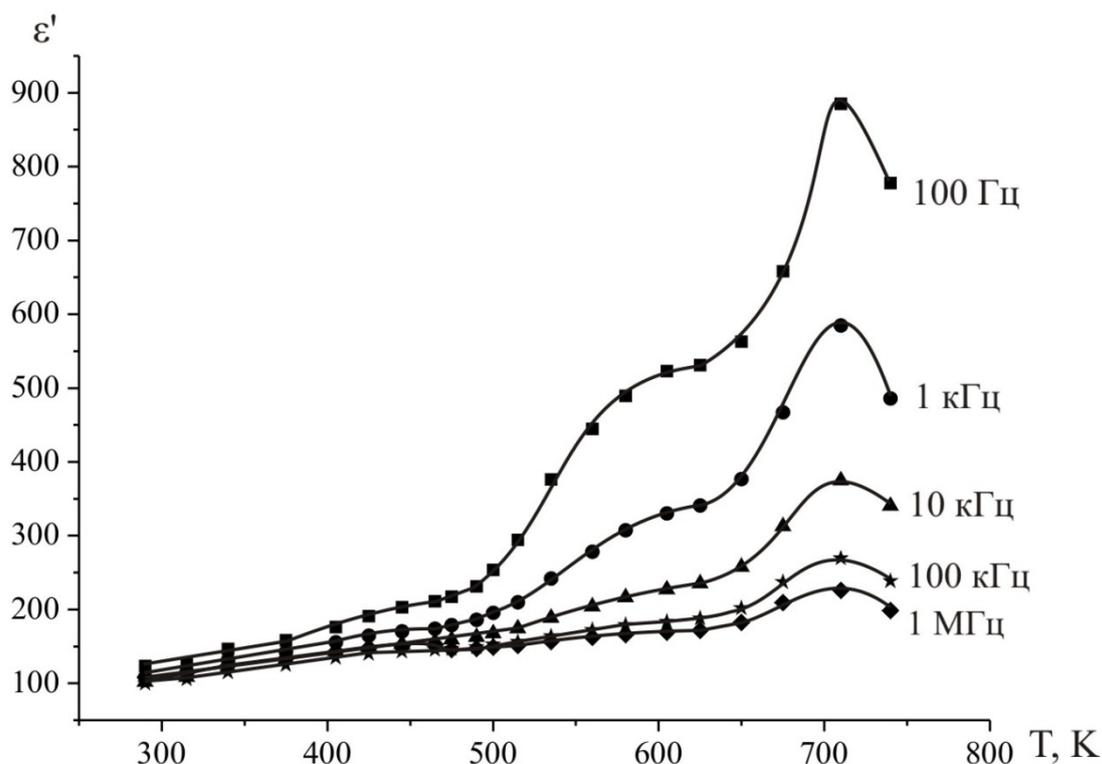


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированного при нормальном давлении.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при нормальном и высоком давлении. Исследованные образцы в области температур  $\sim 700K$  претерпевают СЭ ФП, что подтверждается данными работ [6,7]. Различные способы синтеза оказывают существенное влияние на диэлектрические свойства СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ . Образец, синтезированный в условиях высокого давления, имеет более высокую диэлектрическую проницаемость во всем температурном диапазоне измерений и рост величины диэлектрической проницаемости происходит заметно быстрее с увеличением температуры. По всей видимости, это может быть обусловлено тем, что данный образец обладает более высокой проводимостью.

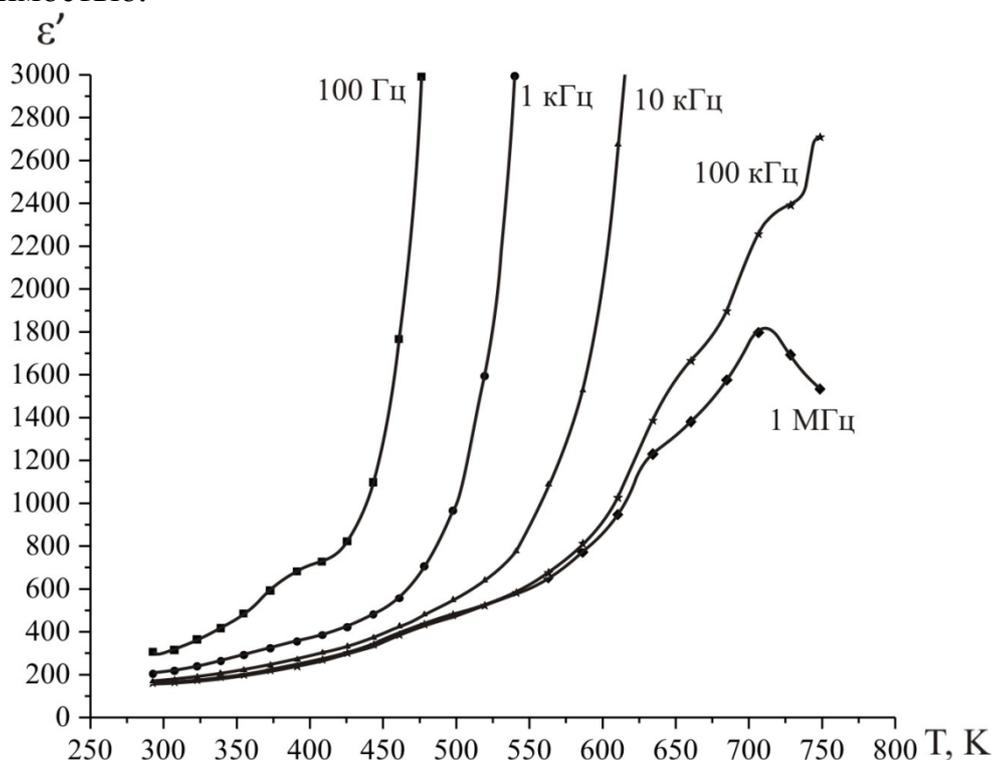


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированного при высоком давлении.

Температурные зависимости проводимости на различных частотах СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при нормальном и высоком давлении, изображены на рис. 5 и 6. Из приведенных данных видно, что температурные зависимости проводимости носят сложный характер, что обусловлено вкладом в проводимость различных физико-химических процессов.

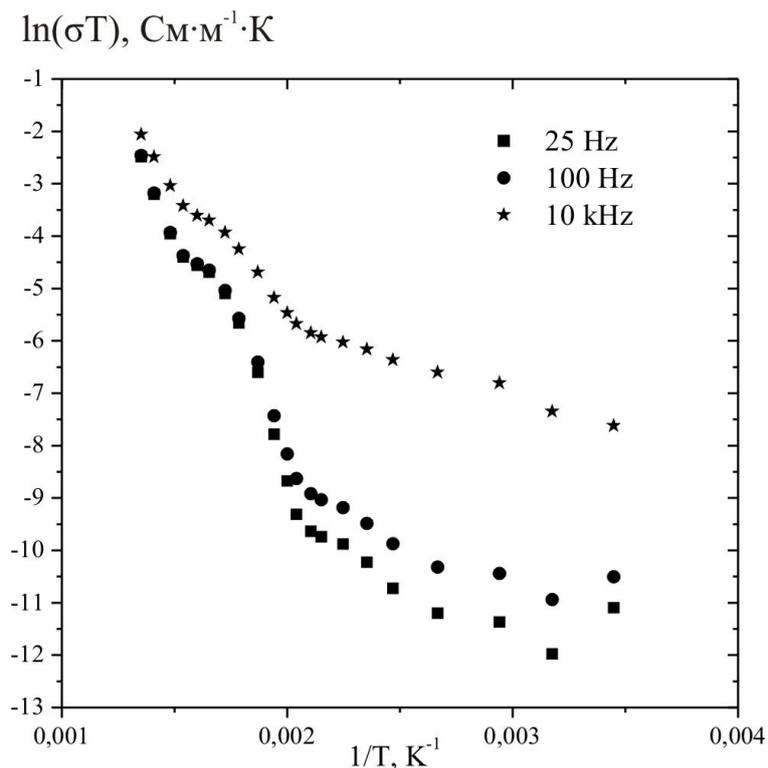


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости СЭ ТР  $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$ , синтезированного при нормальном давлении.

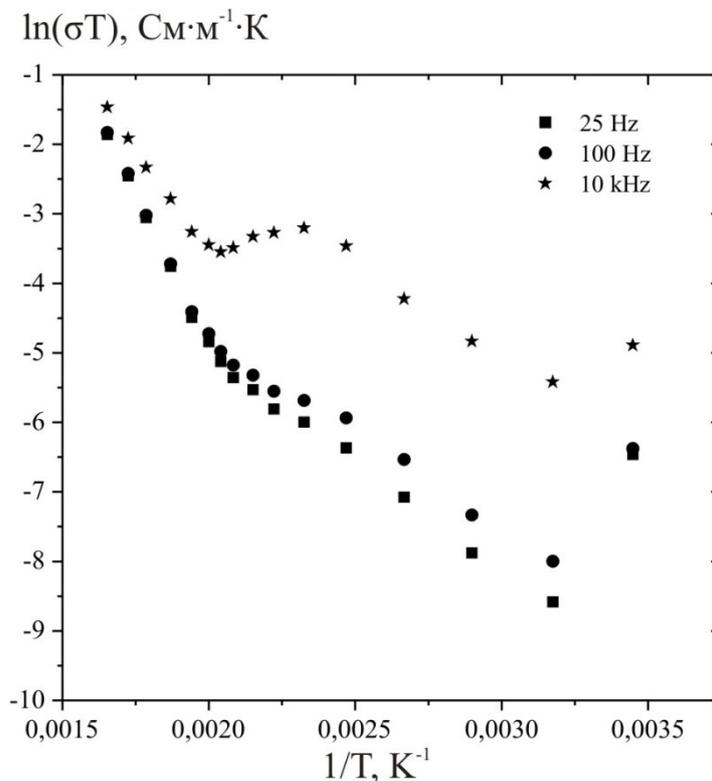


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости СЭ ТР  $\text{Li}_{0,125}\text{Na}_{0,875}\text{NbO}_3$ , синтезированного при высоком давлении.

Для того чтобы выделить вклад, связанный только с проводимостью объема образца, и отбросить вклад, например, поляризационных эффектов, были изучены диаграммы комплексного адмиттанса. На основе исследования диаграмм комплексного адмиттанса при различных температурах были установлены величины статической удельной проводимости объема образца в пределе  $\omega \rightarrow 0$  и построены температурные зависимости статической удельной проводимости, представленные на рис. 7 и 8. Вид температурных зависимостей статической удельной проводимости  $\sigma_{sv}(T)$  объема образца удовлетворяет закону Аррениуса.

Как отмечалось авторами [7,8,11], ионная проводимость в керамических СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  со структурой перовскита осуществляется ионами  $Li$ , так как геометрические условия для ионного транспорта наиболее благоприятны для  $A$ -катионов малого радиуса. Синтез в условиях высокого давления, как отмечалось выше, приводит к образованию ромбической  $P$ -фазы связанной с более высоким упорядочением структуры СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ . В этом случае более вероятно такое упорядочение катионов в  $A$ -подрешетке, при котором в особой концентрационной точке  $x_i = 0,125$  ( $Li/Na = 1/7$ ) СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  позиции ионов лития в кубооктаэдрических пустотах  $AO_{12}$ , свободные от натрия, выстраиваются в каналы [6,11]. Это приводит к более высокой объемной проводимости по иону лития СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при высоком давлении, чем СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированных при нормальном давлении (см. рис. 7 и 8). Из сравнения зависимостей  $\sigma_{sv}(T)$  видно, что СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированный при высоком давлении, действительно обладает более высокой объемной проводимостью и имеет более низкие энтальпии активации. Таким образом, синтез в условиях высоких давлений и температур позволяет достигать более высокой степени композиционного упорядочения в особых концентрационных точках СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ .

Синтез СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  при высоком давлении позволяет достигать более высокой степени упорядочения структуры и композиционной микрооднородности, что приводит к существенному изменению свойств по сравнению с СЭ ТР  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , полученным по обычной керамической технологии. При этом существенно возрастает величина диэлектрической проницаемости и объемной ионной проводимости с одновременным уменьшением энтальпии активации ионного транспорта.

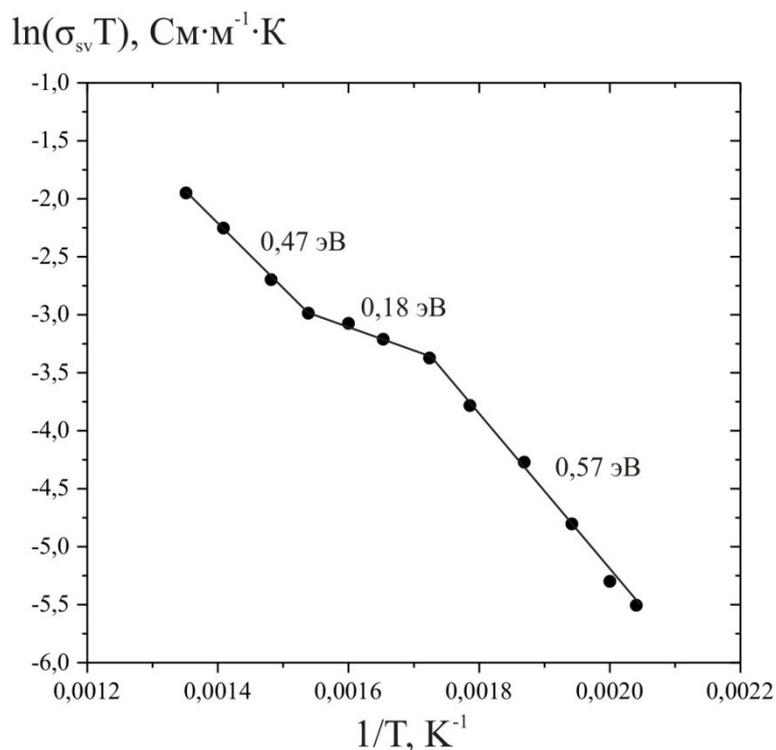


Рис. 7. Температурная зависимость удельной статической проводимости СЭ ТР  $Li_{0.125}Na_{0.875}NbO_3$  со структурой перовскита синтезированного при нормальном давлении.

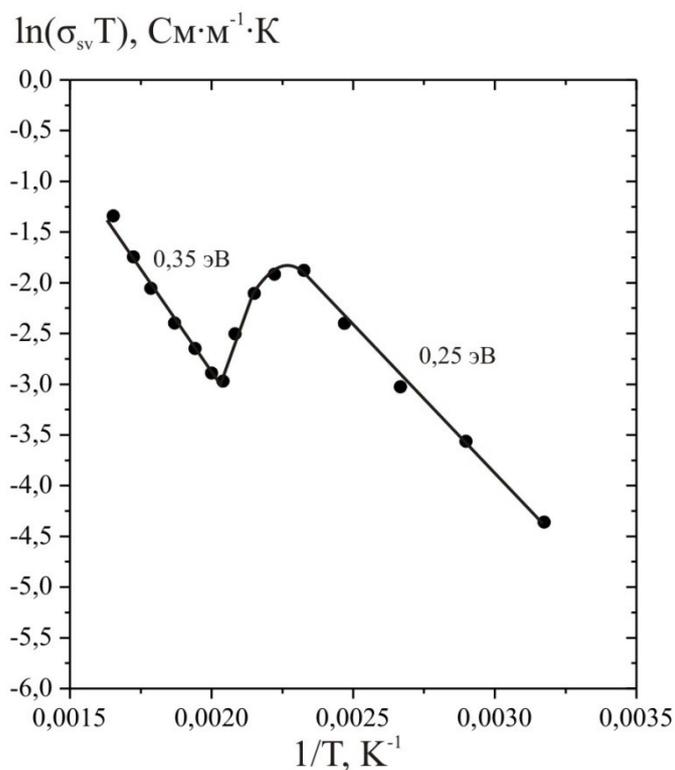


Рис. 8. Температурная зависимость удельной статической проводимости СЭ ТР  $Li_{0.125}Na_{0.875}NbO_3$  со структурой перовскита синтезированного при высоком давлении.

### Библиографический список:

1. **Веневцев, Ю.Н.** Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. – М. Химия, 1965. – 255 с.
2. **Hardiman, B.** Hot pressing of sodium lithium niobate ceramic with perovskite-type structures / B.Hardiman, R.M. Henson, C.P. Peeves, R.R. Zeyfand // *Ferroelectrics*. – 1976. – V. 12. – I. 1. – P.157-159.
3. **Резниченко, Л.А.** Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов  $NaNbO_3 - LiNbO_3$  / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина // *Известия АН СССР, серия физическая*. – 1975. – Т. 39. – № 5. – С. 1118-1121.
4. **Резниченко, Л.А.** Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата натрия / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская и др. // *Неорганические материалы*. – 2001. – Т. 39. – № 2. – С. 187-199.
5. **Палатников, М.Н.** Механизмы твердофазного взаимодействия при образовании твердых растворов  $Li_xNa_{1-x}Ta_yNb_{1-y}O_3$  со структурой перовскита в системе  $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$  / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов // *Труды Всероссийской научной конференции «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов»*. Апатиты, (8 – 11 апреля 2008). – С. 67-72.
6. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала // М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб: Наука, 2002. – 304 с.
7. **Палатников, М.Н.** Синтез, фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов высокого давления  $Li_xNa_{1-x}NbO_3$  / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.В. Ефремов и др. // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44. – № 11. – С. 1375-1379.
8. **Радюш, Ю.В.** Структурные фазовые переходы в твердых растворах  $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ , синтезированных при высоких давлениях / Ю.В. Радюш, Н.М. Олехнович, Н.П. Вышатко и др. // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т. 40. – № 9. – С. 1110-1114.
9. **Tsai, Y.-T.** Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes / Y.-T. Tsai, D.H. Whitmore // *Solid State Ionics*. – 1982. – V. 7. – P. 129-139.
10. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
11. **Палатников, М.Н.** Позисторный эффект в сегнетоэлектрических твердых растворах  $Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_yNb_{1-y}O_3$  / М.Н. Палатников, И.П. Раевский, Н.В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 330-335.

УДК 621.315.592:[621.317.44+621.317.49]

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ НЕДИАГОНАЛЬНОГО МАГНИТОИМПЕДАНСА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДАТЧИКОВ СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ТОКОВ

Л.В. Панина, Н.А. Юданов, А.Т. Морченко, В.Г. Костишин, Д.Г. Крутогин,  
А.А. Рудёнок

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
119049, Москва, Ленинский проспект, 4  
kolyan2606@mail.ru*

**Аннотация:** На основе эффекта недиагонального магнитоимпеданса при импульсном и гармоническом возбуждении разработан миниатюрный линейный сенсор магнитного поля с чувствительностью около 70 мВ/Э.

**Ключевые слова:** *недиагональный магнитоимпеданс, сенсор магнитного поля, аморфный микропровод.*

### 1. Введение

Фундаментальные исследования в области современных некриогенных магнитометрических систем, таких как магниторезистивные, спин-туннельные, тонкопленочные, магнитомодуляционные, позволили достичь чувствительности порядка 0,1–1 нЭ, а в некоторых случаях и до 10 нЭ. Однако достижение столь высоких показателей в миниатюрных сенсорных системах с учетом частотных характеристик детектируемых сигналов и стабильности остается проблематичным. Модельные исследования, проведенные нами, показывают принципиальную возможность снижения уровня магнитных шумов и саморегулирования операционного режима при импульсном возбуждении однородно намагниченных импедансных элементов – тонких пленок (например, на основе сплавов  $Fe-Co$ ) или аморфных микропроводов со спиральным или циркулярным типом магнитной анизотропии.

У миниатюрных магнитных датчиков довольно широкий спектр применения в таких направлениях, как системы безопасности, медицинская, геолого-разведывательная, навигационная техника, а с недавних пор – также в мобильных устройствах и приложениях. Все эти области требуют улучшения чувствительности, меньших размеров устройств, более быстрого отклика и совместимости с электронными системами [1,2]. В последнее время значительный интерес проявляется к созданию магнитоимпедансных (МИ) датчиков, что вызвано их потенциалом в удовлетворении упомянутых выше требований [3,4]. В таких датчиках используется эффект гигантского изменения полного сопротивления переменному току (с учетом его реактивной составляющей), которое может достигать 600%/Э в аморфных проводах

при управлении током возбуждения с частотой несколько  $MГц$  [5], что может превышать возможности устройств, построенных на основе широко известного магниторезистивного эффекта. При этом размеры чувствительного элемента могут быть снижены до нескольких миллиметров в длину при диаметре  $10-30 \text{ мкм}$  без ухудшения чувствительности, которая для обнаружения переменного магнитного поля находится в диапазоне  $0,1-0,2 \text{ мЭ}$ .

МИ эффект связан с зависимостью поверхностного импеданса от магнитной структуры проводника. Поверхностный импеданс определяется как коэффициент пропорциональности в соотношении между тангенциальными составляющими электрического и магнитного полей на поверхности проводника. Рассмотрение значительно упрощается в приближении сильного скин-эффекта, когда внутренняя структура проводника не имеет особого значения, так как электромагнитное поле и токи сконцентрированы вблизи его поверхности. Предполагается, что магнитодинамика такой системы обусловлена малыми вращениями вектора намагниченности относительно его стационарного положения. Таким образом, поверхностный импеданс зависит как от динамической магнитной проницаемости, так и от ориентации статической намагниченности, которая в особенности может обладать высокой чувствительностью к внешним факторам.

Благодаря зависимости импеданса от магнитного состояния системы при сильном скин-эффекте появляется возможность управления индуцированным сигналом за счет намагничивания проводника. Такое поведение можно использовать для разработки магнитных сенсоров.

## **2. Недиагональный импеданс в микропроводах и его использование в магнитометрии**

Высокочастотный сигнал, индуцированный переменным током  $i$  и внешним магнитным полем  $h_{ex}$  в проводнике (см. рис. 1), может измеряться либо на его концах (а), либо при помощи катушки индуктивности (б). При определенных условиях, регистрируемый сигнал оказывается чувствительным к внешним статическим воздействиям (постоянное магнитное поле  $H_{ex}$  или постоянный ток, порождающий такое поле), что может служить основой для построения датчиков магнитных полей и токов.

Принцип работы магнитоимпедансного датчика заключается в следующем. МИ сенсор возбуждается переменным током, который может иметь как импульсную так и синусоидальную форму, а характеристические частоты должны находиться в определенном диапазоне, границы которого зависят от геометрии построения датчика.

Возбуждающий сигнал формируется программируемым кварцевым генератором [6,7]. В первом случае чувствительность значительно увеличивается при использовании дополнительного возбуждения постоянным током  $I_b$ , который намагничивает провод в циркулярном направлении, способствуя подавлению возможности образования доменной структуры. Импульсное возбуждение [8,9,10] имеет ряд преимуществ: относительно простая схема датчика, возможность использования гармоник как высокой, так и низкой частоты и применения широтно-импульсной модуляции (ШИМ) за счет подключения микроконтроллеров для выбора оптимального режима работы. Кроме того, эта схема не требует дополнительного подмагничивания провода, так как в случае недиагональной конфигурации низкочастотные компоненты импульсного возбуждения могут выполнять функцию автосмещения. В результате происходит увеличение сигнала на детектирующей катушке, и уменьшаются шумы, связанные с перемещением доменных границ при перемагничивании провода. В такой конфигурации с дифференциальной схемой регистрации среднеквадратичное значение уровня шума магнитопроволочного чувствительного элемента импульсного датчика может быть снижено до  $30 \text{ нЭ/Гц}^{1/2}$  на частоте  $1 \text{ Гц}$ , что является достаточным уровнем для измерений биомагнитного поля, включая магнитную кардиографию [11]. Микрочипы на основе МИ эффекта в аморфном проводе с импульсным управлением и катушкой впервые запустила в массовое производство фирма Aichi Steel Corp. для применения в смартфонах и электронных компасах [12].

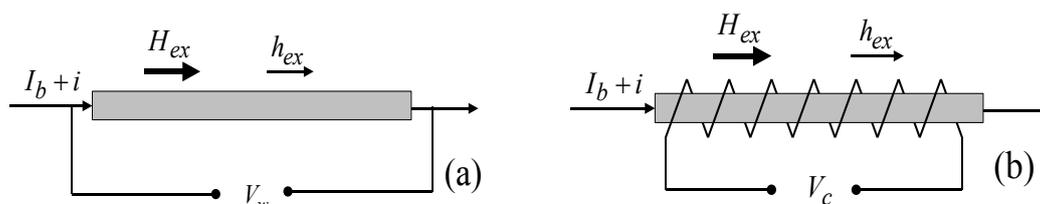


Рис. 1. Варианты включения магниточувствительного элемента и регистрации сигнала датчика.

Хотя чувствительность при импульсном возбуждении оказывается ниже, чем при гармоническом, именно этот вариант является более перспективным для создания интеллектуальных датчиков, поскольку упрощает управление и обработку информации с помощью современных устройств в интегральном исполнении. Импульсное возбуждение МИ датчика, как правило, реализуется с помощью стандартной логики интегральных схем. Однако в [10] было также предложено для этих целей использовать микроконтроллер. Именно такая концепция построения

управляемых и настраиваемых импульсным возбуждением сенсорных элементов получила дальнейшее развитие в настоящей работе.

Обычно магнитный импеданс в микропроводе понимается как отношение напряжения  $V_w$ , измеряемого на его концах, к величине протекающего через него переменного тока  $i$  в присутствии внешнего магнитного поля. В проводах с циркулярной анизотропией значение магнитного импеданса весьма чувствительно к напряженности магнитного поля  $H_{ex}$ , что обусловлено скин-эффектом и переменным током, способствующим намагничиванию провода в циркулярном направлении. В мегагерцовом диапазоне вещественная и мнимая части импеданса симметричны относительно  $H_{ex}$ , имея два пика при  $H_{ex} \cong H_K$ , где  $H_K$  – эффективное поле магнитной анизотропии.

В проводе с исходной спиральной (геликоидальной) анизотропией, вызывающей соответствующее статическое распределение намагниченности, переменный ток наводит напряжение  $V_c$  в обмотке, намотанной на провод детектирующей катушки, поскольку создаваемое им магнитное поле приводит к появлению переменной составляющей намагниченности в аксиальном направлении. Соотношение  $Z_c = V_c / i$  может быть названо «недиагональным импедансом». В однодоменных проводах с круговой анизотропией, вещественная и мнимая части функции  $Z_c(H_{ex})$  являются антисимметричными и обладают почти линейной характеристикой в окрестности нулевого значения поля [13]. Это особенность важна для достижения линейной характеристики сенсорного устройства.

### **3. Конструкция и исследование МИ датчика**

В конструкции датчика в качестве магниточувствительного элемента мы использовали многопроволочное сенсорное устройство, возбуждение которого осуществляется сигналом, близким к положительному полупериоду гармонических колебаний, и магнитоиндуктивный способ регистрации измерительного сигнала. Материалом для построения сенсора послужил микропровод, представляющий собой металлическую жилу из магнитомягкого аморфного ферромагнетика номинального состава  $Co_{66,94}Fe_{3,83}Ni_{1,44}B_{11,51}Si_{14,59}Mo_{1,69}$  диаметром 19,2 мкм в оболочке из кварцевого стекла наружным диаметром 22,8 мкм. Сенсор собирается на керамической подложке размером 3,2×1,6×0,5 мм. На поверхность подложки устанавливаются 3 МИ провода длиной 2,5 мм, подключенных параллельно; расстояние между ними не превышает 200 мкм. Детекторная катушка наматывается на подложку с МИ проводниками медным

проводом тип ПЭВ-1 и содержит 40 витков при диаметре 60 мкм, как показано на рис. 2.

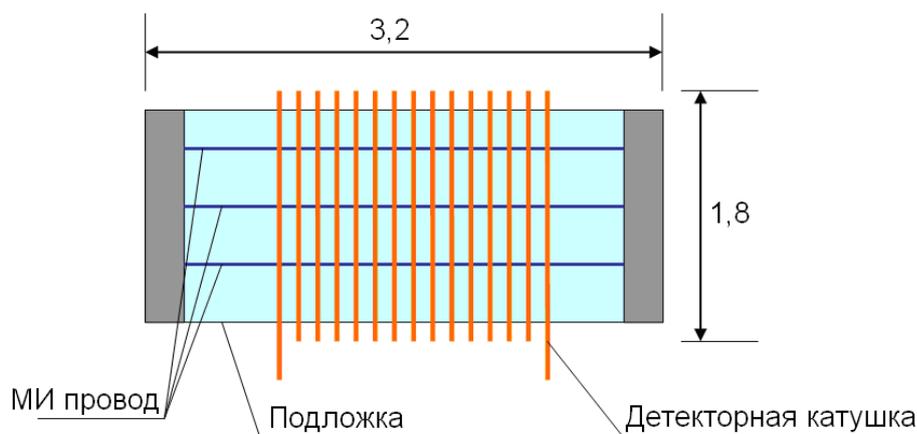


Рис 2. Схематичное изображение магниточувствительного элемента сенсора.

Для формирования переменного сигнала, использовался микроконтроллер. При проведении экспериментов контролировалась частота и форма импульсов. Форма импульса (фронт/спад) и средняя постоянная составляющая зависят от частоты и скважности сигнала. Оба параметра важны для работы датчика. Выбор длительности импульсов (60 нс) и периода их повторения (~120 нс) соответствовал характерной частоте 8 МГц, определяемой по гармоническим затухающим колебаниям резонансного контура МИ-сенсора. Результирующие импульсы не имеют прямоугольной формы и обладают затянутыми фронтами, напоминая синусоидальную форму, что обусловлено внутренней паразитной емкостью выходного каскада микроконтроллера и входа сенсора. При измерении статических или медленно меняющихся полей становится возможным максимально увеличить скважность (более 100), что приведет к значительному уменьшению потребления тока, и увеличит время изменения.

Принципиальная схема включения сенсора показана на рис. 3. Сигнал от микроконтроллера усиливается транзистором и поступает на МИ нить сенсора, этим же сигналом управляется электронный переключатель. Максимальное значение тока в импульсе составляет около 10 мА. Выходной сигнал от детектирующей катушки подается через развязывающий конденсатор и электронный переключатель на накопительный конденсатор. Использование диодного выпрямителя в данном случае невозможно из-за нелинейности его вольтамперной характеристики и относительно сильной температурной зависимости. Электронный переключатель управляется микроконтроллером:

переключатель замкнут в момент пикового сигнала на детектирующей катушке, в результате заряд перетекает к накопительному конденсатору. Величина заряда соответствует амплитуде выходного сигнала от детектирующей катушки, которая зависит от внешнего магнитного поля. Заряд, накопленный на конденсаторе, усиливается усилителем и оцифровывается микроконтроллером. Микроконтроллер может регулировать предел шкалы измерения сенсора путем изменения коэффициента усиления усилителя и изменения тока подкачки детекторной катушки через обратную связь.

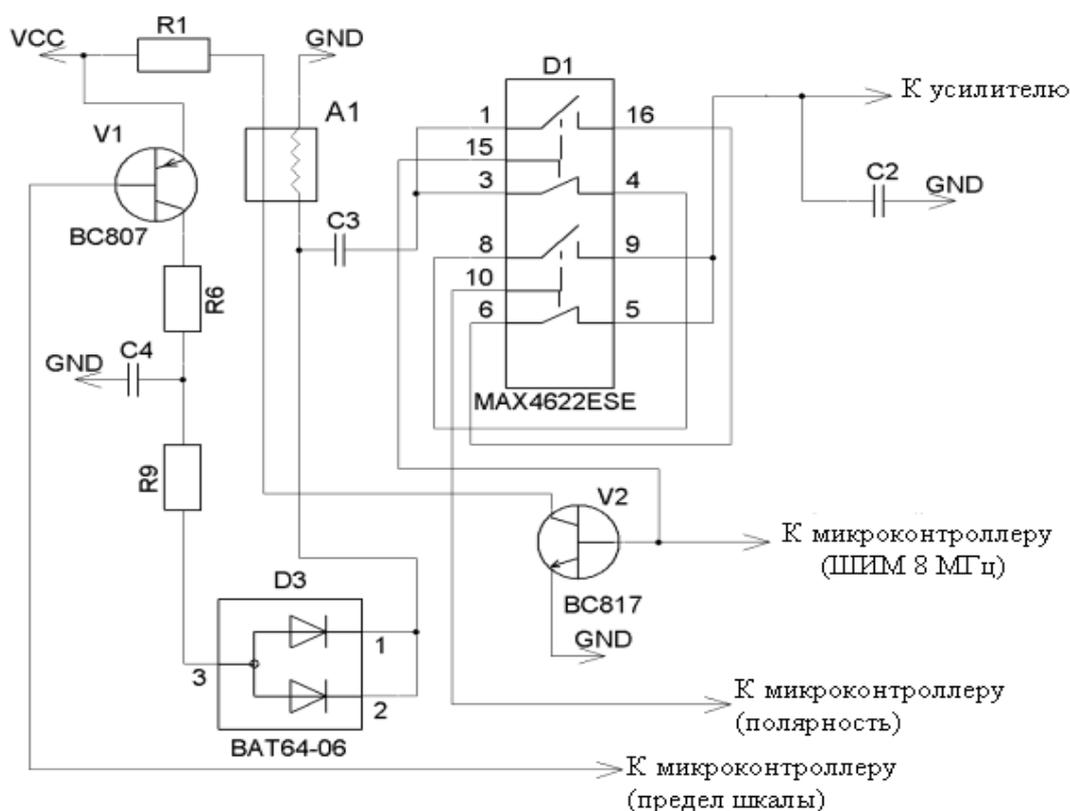


Рис. 3. Принципиальная схема включения сенсора.

#### 4. Анализ результатов эксперимента

Принцип работы датчика основан на зависимости амплитуды выходного сигнала детектирующей катушки от внешнего магнитного поля. Сигнал, снимаемый с детектирующей катушки, при воздействии магнитного поля, показан на рис. 4. Видно, что амплитуда импульсов возрастает более чем в два раза при увеличении воздействующего магнитного поля.

Зависимость амплитуды выходного сигнала от внешнего магнитного поля показана на рис. 5. На линейном участке характеристики датчика (при

$H < 4 \text{ Э}$ ) его чувствительность составляет  $\sim 70 \text{ мВ/Э}$ . Напряженность  $4 \text{ Э}$  примерно соответствует сумме полей анизотропии и постоянного смещения.

В других описаниях недиагональных конструкций МИ датчика (см., например, [8-10]) используемый период следования импульсов был намного больше длительности импульса, что уменьшает потребление энергии и обеспечивает умеренный средний уровень автосмещения. Обычно считается, что использование высоких значений постоянного циркулярного подмагничивающего поля нежелательно, поскольку это увеличивает магнитную жесткость. Тем не менее, мы обнаружили, что усиление круговой компоненты намагниченности приводит к увеличению выходного сигнала и снижению шумов, обусловленных наличием замыкающих доменов вблизи поверхности, тем самым улучшая разрешение сенсора.

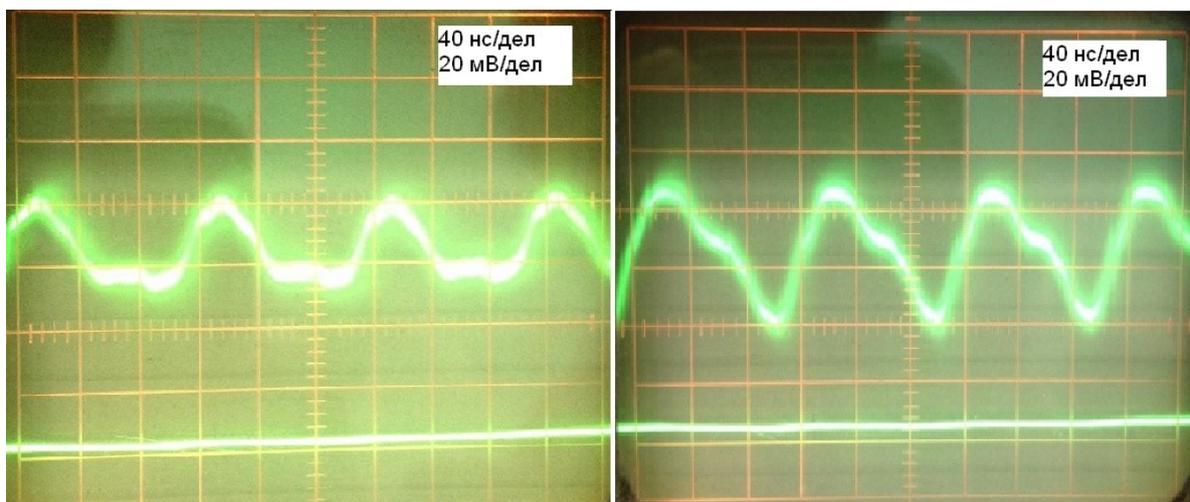


Рис. 4. Сигнал детектирующей катушки для двух значений внешнего магнитного поля:  $0,5 \text{ Э}$  (слева) и  $1 \text{ Э}$  (справа).

Недостатком недиагональной конфигурации датчиков является снижение чувствительности из-за небольшой площади поперечного сечения. Многопроводочный вариант сборки может решить эту проблему. Такой же подход к улучшению чувствительности был использован в проектировании ортогональных индукционных магнитомодуляционных магнитометров (fluxgates) [14,15].

Интересно отметить, что увеличение чувствительности не является линейным относительно количества проводов, когда они находятся на малом расстоянии. Этот эффект можно было бы объяснить магнитным взаимодействием между МИ проводниками при воздействии ВЧ тока. Тем не менее, замена МИ проводников на другие, равно как добавление к ним

медных или магнитных проводников, не улучшает чувствительность. Это означает, что важное значение имеет также динамическое взаимодействие между МИ проводниками, природа которого является предметом дальнейших исследований.

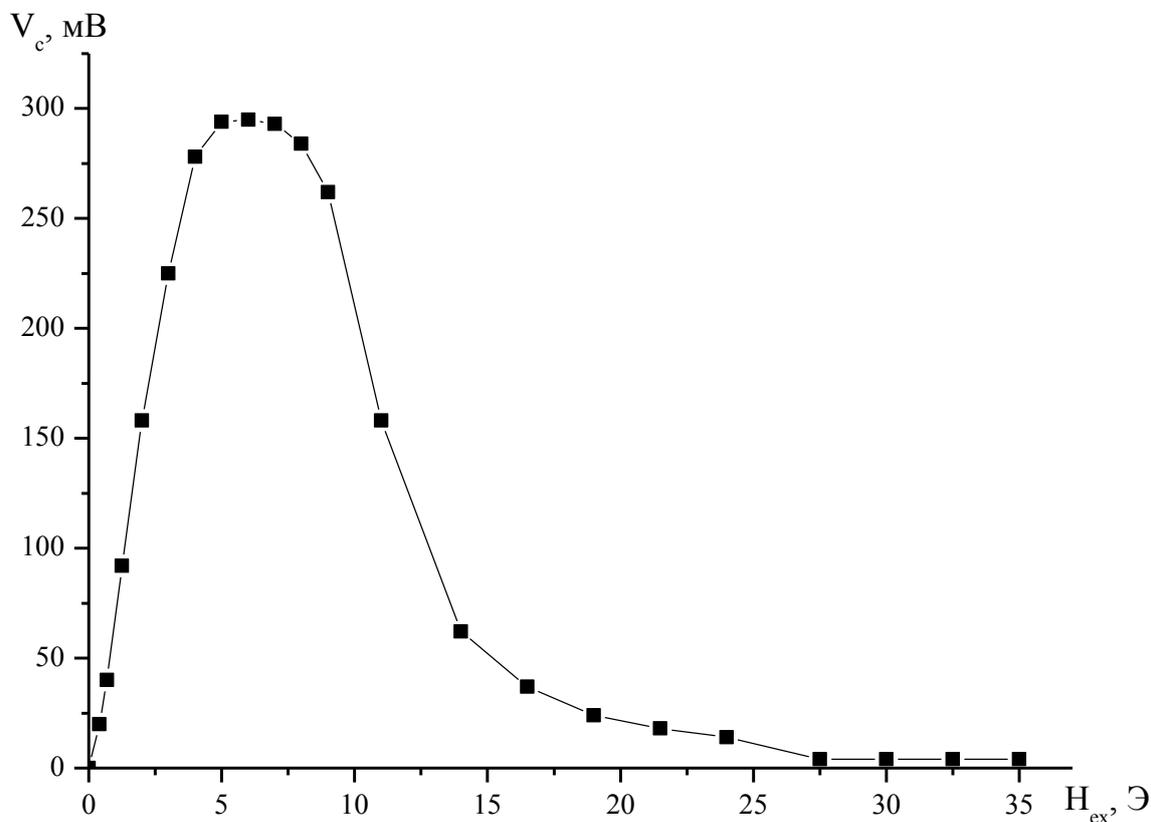


Рис. 5. Зависимость амплитуды выходного сигнала от внешнего магнитного поля.

## 5. Заключение

В работе продемонстрирована возможность разработки датчика магнитного поля на аморфных проводах с использованием недиагональной схемы возбуждения магнитоимпедансного элемента. Показано, что наиболее удобным вариантом возбуждения МИ сенсора является применение микроконтроллера как с точки зрения проведения экспериментов, так и с точки зрения технологии сборки. Сочетание МИ сенсора и микроконтроллера также обеспечивает дополнительные функциональные возможности интеллектуализации устройства. За счет оптимизации режима импульсного возбуждения была достигнута чувствительность около  $70$  мВ/Э при линейности характеристики в интервале полей  $\pm 4$  Э.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-01319).*

### Библиографический список:

1. **Robbes, D.** Highly sensitive uncooled magnetometers: State of the art. superconducting magnetic hybrid magnetometers, an alternative to SQUIDs? / D. Robbes, C. Dolabdjian, S. Saez, Y. Monfort, G. Kaiser, P. Ciureanu // IEEE Transaction on Applied Superconductivity. – 2001. – V. 11. – I. 1. – P. 629-634.
2. Magnetic sensors and magnetometer / Ed/ by P. Ripka. – Artech: Artech House Publishers, 2001. – 494 p.
3. **Mohri, K.** Super MI sensor: recent advances of amorphous wire and CMOS-IC magneto-impedance sensor / K. Mohri, Y. Honkura, L.V. Panina, T. Uchiyama // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – V.12. – No. 9. – P. 7491-7495.
4. **Uchiyama, T.** Recent advances of pico-Tesla resolution magneto-impedance sensor based on amorphous wire CMOS IC MI Sensor / T. Uchiyama, K. Mohri, Y. Honkura, L.V. Panina // IEEE Transactions on Magnetics. – 2012. – V. 48. – I. 11. – P. 3833-3839.
5. **Zhukova, V.** Optimization of giant magneto-impedance in *Co*-rich amorphous microwires / V. Zhukova, A. Chizhik, A. Zhukov, A. Torcunov, V. Larin, J. Gonzalez // IEEE Transactions on Magnetics. – 2002. – V. 38. – I. 5. – P. 3090-3092.
6. **Mawatari, H.** High-frequency-carrier type thin film magnetic field sensor for AC detection / H. Mawatari, H. Kikuchi, S. Yabukami, M. Yamaguchi, K.I. Arai // Journal of Magnetics Society of Japan. – 2003. – V. 27. – I. 4. – P. 414-418.
7. **Yabukami, S.** High-frequency carrier type thin-film sensor using low-noise crystal oscillator / S. Yabukami, H. Mawatari, Y. Murayama, T. Ozawa, K. Ishiyama, K.I. Arai // IEEE Transactions on Magnetics. – 2004. – V. 40. – I. 4. – P. 2670-2672.
8. **Mohri, K.** Amorphous wire MI micro sensor using C-MOS IC multivibrator / K. Mohri, T. Yagi, T. Uchiyama, L.P. Shen, T. Kanno // IEEE Transactions on Magnetics. – 1997. – V. 33. – I. 5. – P. 3353-3360.
9. **Kawajiri, N.** Highly stable MI micro sensor using C-MOS IC multivibrator with synchronous rectification / N. Kawajiri, M. Kakabayashi, C.M. Cai, K. Mohri, T. Uchiyama // IEEE Transactions on Magnetics. 1999. – V. 35. – I. 5. – P.3667-3669.
10. **Fisher, B.** High performance current sensor utilizing pulse magneto-impedance in *Co*-based amorphous wires / B. Fisher, L.V. Panina, D.J. Mapps, N. Fry // IEEE Transactions on Magnetics. – 2013. – V. 49. – I. 1. – P. 89-92.
11. **Uchiyama, T.** Measurement of spontaneous oscillatory magnetic field of guinea-pig smooth muscle preparation using pico-Tesla resolution amorphous wire magneto-impedance sensor / T. Uchiyama, K. Mohri, and S. Nakayama // IEEE Transactions on Magnetics. – 2011. – V. 47. – I. 10. – P. 3066-3069.
12. **Mohri, K.** Amorphous wire and CMOS IC based magneto-impedance sensors – Origin, topics, and future / K. Mohri, Y. Honkura // Sensor Letters. – 2007. – V. 5. – No. 2. – P. 267-270.
13. **Makhnovskiy, D.P.** Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: Helical and circumferential / D.P. Makhnovskiy, L.V. Panina, D.J. Mapps // Physical Review B. – 2001. – V. 63. – I. 14. – P. 144424-1-144424-17.
14. **Li, X.P.** Multi-core orthogonal fluxgate sensor / X.P. Li, J. Fan, J. Ding, X.B. Qian // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 300. – I. 1. – P. e98-e103.
15. **Ripka, P.** Multiwire core fluxgate / P. Ripka, X.P. Li, J. Fan // Sensors and Actuators A: Physical. – 2009. – V. 156. – I. 1. – P. 265-268.

УДК 535.39

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭФФЕКТИВНОГО ИМПЕДАНСА В *in situ* ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

Л.В. Панина, А.Т. Морченко, В.Г. Костишин, Д.Н. Читанов, Р.Д. Пилипосян  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект, 4  
*lpanina@plymouth.ac.uk*

**Аннотация:** В технологии наногетероструктур для магнитной электроники и микросистемной техники при контроле параметров пленок важным является выбор неразрушающего метода, позволяющего проводить измерения различных характеристик отдельных слоев в дистанционном режиме в реальном масштабе времени. В случае магнитных пленок имеет смысл объединение традиционной эллипсометрии и магнитооптики (МО), для описания которых может быть использован общий подход в рамках представлений матричной оптики. В работе продемонстрировано применение метода эффективного поверхностного импеданса, пригодного для *in situ* характеристики магнитных гетероструктур.

**Ключевые слова:** *in situ* эллипсометрия, магнитооптический эффект Керра, магнитные пленки, мультислои, псевдоподложка, эффективный импеданс.

### 1. Введение

Тонкие пленки и мультислои стали важным классом наноструктурных материалов с возможностью бесконечной вариации их характеристик для достижения желаемого функционала. Последние достижения в технологии нанесения тонких пленок сделали возможным получение многослойных структур для различных применений с толщиной отдельных слоев в диапазоне нескольких нанометров [1, 2].

Для потенциального применения в электронике в первую очередь интерес представляют металлические магнитные мультислои, несмотря на то, что они из-за своей высокой проводимости и стабильности имеют более низкую спиновую поляризацию при комнатной температуре, чем другие материалы (например,  $Fe_3O_4$ ). Элементарная структура для спинтроники состоит из ферромагнитных металлических пленок, разделенных диэлектрическими или полупроводниковыми прослойками [3, 4]. В такой структуре при туннелировании через барьер из  $MgO$  [5] или  $Pr_6O_{11}$  [6] достигаются рекордные значения магнитосопротивления. В качестве прослойки между магнитными слоями во многих системах также используется  $Si$ . Большое количество работ посвящено созданию новых элементов спинтроники, в которых могут быть реализованы различные методы управления спиновым током [7-9]. Магнитные мультислои также используются для разработки магнитных сенсоров и записывающих головок [10, 11].

Во всех случаях решающую роль в определении качества конечного устройства играют прецизионный контроль за толщиной слоя и высокое качество межфазных поверхностей раздела (с точки зрения их резкости и гладкости). Разработано огромное количество технологий нанесения тонких пленок, однако контролируемое достижение требуемых свойств сталкивается с множеством технологических вызовов. Даже образцы, изготовленные, казалось бы, в одних и тех же условиях, могут иметь различные характеристики [12].

Для понимания магнитных свойств многослойных пленок требуется одновременное изучение их структурных, электронных и магнитных характеристик. Обычно это достигается за счет комбинирования нескольких различных экспериментальных методов, таких как оптическая спектроскопия, спектральная эллипсометрия, ядерный магнитный резонанс, рассеяние нейтронов. Так, например, обобщенная магнитооптическая эллипсометрия (МОЭ), сочетающая в себе Керровскую спектроскопию и спектроскопическую эллипсометрию [13], позволяет проводить анализ оптических и магнитных свойств в одних и тех же условиях эксперимента.

При этом во время выращивания пленки или после ее нанесения предпочтительно использование *in situ* методов контроля, особенно в случае ультратонких слоев, поскольку воздействие окружающей среды может привести к окислению пленки и изменению ее свойств [14]. Для *in situ* диагностики магнитных мультислоев, весьма успешно могут быть использованы методы МОЭ [15-17]. Так, в [17] продемонстрировано успешное применение *in situ* характеристики тонкой пленки  $\text{Co}$ , получаемой методом электронно-лучевого осаждения. Подобная методика дает возможность собирать данные во время роста наногетероструктур на разных этапах нанесения слоев, что эквивалентно проведению анализа множества образцов в совершенно идентичных технологических и окружающих условиях.

Следует проявлять осторожность при использовании МО эффекта Керра, так как магнитное поле может влиять на структуру пленки [18]. С другой стороны магнитное поле может быть применено в процессе выращивания пленок для индуцирования анизотропии желаемого вида.

## **2. Формализм**

Эллипсометрия позволяет регистрировать изменение поляризации, происходящее при отражении луча света от поверхности образца. Само значение изменения поляризации не представляет интереса, однако оно может использоваться для определения материальных характеристик образца, таких как толщина, оптические константы и микроструктура

пленки. Обычно для каждой длины волны и угла падения света регистрируют две величины, обозначаемые как эллипсометрические параметры  $\Delta$  и  $\psi$ . Хотя наилучшая чувствительность метода к свойствам материала достигается при определенных значениях длин волн и углов, многократные измерения могут дать эквивалентную информацию [16, 19].

При этом эллипсометрия не является прямым методом измерений. Спектроскопическая эллипсометрическая характеристика обычно требует решения обратной задачи, т.к. результаты измерений могут быть предсказаны из характеристик образца, однако свойства образца не могут быть прямо выведены из результатов эксперимента. В некоторых упрощенных случаях уравнения могут быть обращены для расчета оптических констант или толщины пленки из измеренных углов  $\Delta$  и  $\psi$ . Для подгонки результатов с учетом всех полученных данных широко применяется регрессионный анализ.

В данной работе развит формализм, основанный на определении характеристической матрицы отдельного слоя (матрицы Абея), для определения эллипсометрических параметров и изменения интенсивности при отражении от многослойной системы в зависимости от намагниченности внутренних слоев. Этот метод используется при решении обратной задачи нахождения параметров из экспериментальных данных. Параметры слоев определяются по результатам подгонки к модельным представлениям диэлектрических функций по критерию минимизации среднеквадратичной ошибки. Для реализации метода была разработана программа в среде Mathematica, позволяющая рассчитывать эллипсометрические и магнитооптические спектры многослойных систем (до 10 слоев) или периодические структуры с повторяющимися базовыми слоями.

При любых эллипсометрических измерениях большое значение имеет адекватный выбор физической модели. Для *in situ* мониторинга в технологии наногетероструктур во многих случаях разумным является предположение о постоянной скорости роста пленок и стабильных оптических параметрах. В стандартном эллипсометрическом анализе требуется определять модельный отклик от каждого слоя. В случае *in situ* мониторинга при характеристике всей структуры в целом возможные ошибки накапливаются, по крайней мере, в силу двух причин: 1) вероятности образования реальных переходных слоев с химическим и фазовым составом, отличным от материалов соседствующих пленок (эта проблема устраняется с помощью введения в расчетную модель дополнительного слоя с различными вариантами предполагаемого состава и выбора из них наиболее подходящего при проведении процедуры подгонки); 2) влияния на регистрируемый сигнал не только верхних слоев,

но и (из-за чрезвычайно малой толщины последних) низлежащих слоев. В последнем случае для уменьшения влияния систематических ошибок весьма плодотворной оказывается идея использования представления о виртуальном интерфейсе, в котором все ранее нанесенные слои с измеренными характеристиками заменяются неким эффективным слоем, выступающим в роли псевдоподложки.

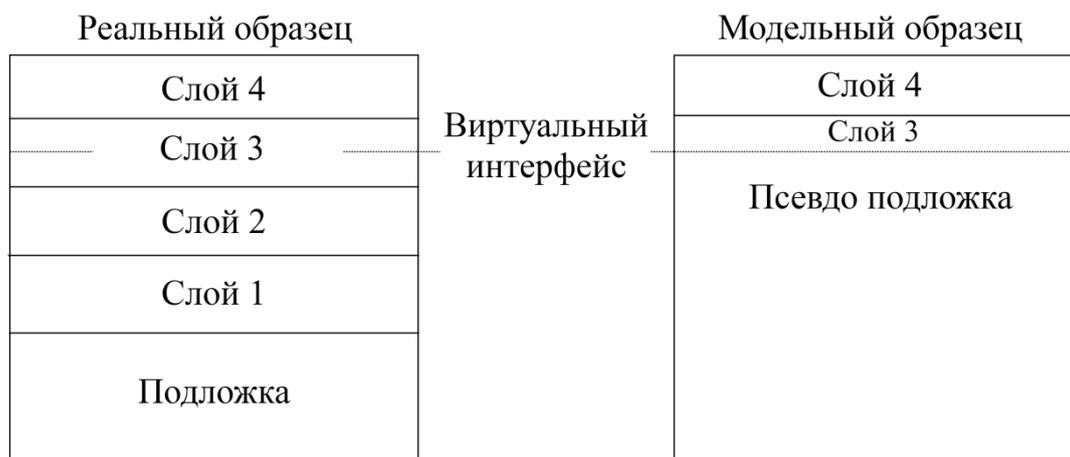


Рис. 1. Модель виртуального интерфейса.

Существуют различные методы для описания виртуальной подложки [20-22]. В данной работе используется концепция эффективного импеданса, которая требует только 3 типа экспериментальных данных и подходит для комбинированных исследований оптических и магнитооптических свойств. Алгоритм основан на вычислении характеристической матрицы слоя и поверхностного импеданса виртуальной подложки с использованием двух измеряемых эллипсометрических параметров. Этот метод наиболее продуктивен при исследовании слоев с высоким показателем преломления или со значительным затуханием. Таким образом, метод должен хорошо работать при напылении магнитных металлов с кремниевыми прослойками.

Феноменологическое описание магнитных и магнитооптических параметров основано на матричном виде диэлектрической проницаемости [23-24]. Будем считать, что плоскостью падения является плоскость  $y, z$ , а намагничивание происходит вдоль оси  $x$  (экваториальный эффект Керра). Диэлектрическая проницаемость изотропного магнитного слоя имеет диагональные компоненты  $\varepsilon$  и недиагональные компоненты  $\varepsilon_{yz} = -\varepsilon_{zy} = -iQm_x$ ,  $Q$  – магнитооптическая постоянная, а  $m_x$  – направляющий косинус вектора намагниченности для оси  $x$ . В этом случае,  $p$  – поляризованные  $(H_x, E_y, E_z)$  и  $s$  – поляризованные  $(E_x, H_y, H_z)$  волны

остаются собственными функциями и их удобнее всего рассматривать с использованием Абелевых матриц (см. подробнее [25]).

Наличие недиагональных членов в диэлектрической проницаемости не изменяет условий распространения для  $s$  – поляризации. Характеристическая матрица для слоя  $j$  и  $s$  – поляризации имеет вид:

$$\hat{M}_{sj} = \begin{pmatrix} \cos(\beta_j h_j) & \frac{i}{q_{pj}} \sin(\beta_j h_j) \\ iq_{pj} \sin(\beta_j h_j) & \cos(\beta_j h_j) \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$q_{sj} = n_j \cos \theta_j, \beta_j = k_0 n_j \cos \theta_j, k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2)$$

Здесь  $n_j$ ,  $\theta_j$ ,  $h_j$  являются показателем преломления, углом преломления и толщиной слоя  $j$  соответственно,  $\lambda$  – длина волны. Характеристическая матрица для многослойной системы находится умножением матриц  $\hat{M}_{sj}$ :

$$\hat{M}_s = \prod_{j=2}^{N-1} \hat{M}_{sj} \quad (3)$$

Индекс  $j=2$  относится к первому слою,  $j=N-1$  – к последнему слою,  $j=1$  – к среде, из которой свет попадает на пленку,  $j=N$  – к подложке. Коэффициент отражения  $r_s$  из общей системы находится с помощью уравнения:

$$\begin{pmatrix} 1+r_s \\ (-1+r_s) \cos \theta / n_1 \end{pmatrix} = \hat{M}_s \begin{pmatrix} t_s \\ -t \cos \theta_N / n_N \end{pmatrix} \quad (4)$$

Здесь  $t_s$  – коэффициент пропускания, который не представляет интереса, но для удобства он представлен матричной форме уравнения.

В случае  $p$ -поляризации, форма волнового уравнения в магнитном слое такая же, но волновое число имеет вид:

$$k_{mj} = k_0 \sqrt{\varepsilon \left(1 + \left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon}\right)^2\right)}, \varepsilon_{\perp} = i\varepsilon Q m_x \quad (5)$$

Имеет место также следующее соотношение между магнитными и электрическими полями:

$$ik_{mj} \sin \theta_j H_x = ik_0 (\varepsilon_{\perp} E_y + \varepsilon E_z) \quad (6)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = -ik_0 (\varepsilon E_y - \varepsilon_{\perp} E_z) \quad (7)$$

В (6) используется зависимость  $y$  в форме  $\exp(ik_0 n \cdot \sin \theta y)$ . В результате диагональные компоненты характеристической матрицы (1) для магнитного слоя приобретают вид:

$$M_{pj}^{11} = \cos \beta h_j - iQ m_x \tan \theta_j \sin(\beta h_j) \quad (8)$$

$$M_{pj}^{22} = \cos \beta h_j + iQ m_x \tan \theta_j \sin(\beta h_j) \quad (9)$$

а недиагональные компоненты  $q_{sj}$  заменяются на

$$q_{pj} = \frac{\cos \theta_j}{n_j} \quad (10)$$

С учетом этих изменений уравнение для  $r_p$  также имеет вид (4).

В результате такой подход дает следующую компактную форму записи для эллипсометрического параметра  $\rho$  многослойной магнитной системы

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s}$$

где коэффициенты отражения  $r_s$ ,  $r_p$  определяются из матрицы уравнения (4), а соответствующие параметры задаются уравнениями (1), (2), (8)-(10). Эта форма удобна для компьютерного моделирования.

Для построения моделей можно использовать библиотеку оптических характеристик материалов, прилагаемую к стандартным эллипсометрам, а также базы данных, приводимые в специальной литературе (например, в [26]).

### 3. Эксперимент

В настоящей работе с помощью спектральной МО-эллипсометрии изучены оптические, геометрические и магнитооптические свойства наноразмерных магнитных гетероструктур с немагнитными прослойками. Регистрировались спектры эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$ , по которым восстанавливались оптические характеристики и толщины слоев. Магнитооптические спектры регистрировались в геометрии экваториального эффекта Керра, который полностью совместим с методикой эллипсометрических измерений. Для этого производилось многократное измерение и усреднение значений  $\psi$  и  $\Delta$  при двух противоположных направлениях магнитного поля. Для расчета использовались оптические данные, полученные из эллипсометрических измерений в отсутствие магнитного поля.

Для исследования начальных стадий роста пленок  $Co$ ,  $Fe$  на подложке  $Si$  изучалась зависимость эллипсометрического угла  $\psi$  от толщины слоя. Было установлено, что его изменение растет с толщиной по линейному закону. Зависимость параметра  $\psi$  от толщины слоя железа для различных длин волн представлена на рис. 2.

Дополнительные исследования проводились по изучению возможного образования переходных слоев  $FeSi$  за счет процессов диффузии. Это важно для понимания механизмов межслойного взаимодействия в структурах  $Fe/Si$ . Дело в том, что  $Fe$  и  $Si$  образуют большое число устойчивых бинарных сплавов (см., например, [27]). Так,  $FeSi_2$  имеет стабильную полупроводниковую фазу, известную как  $\beta-FeSi_2$ .

Немагнитный силицид  $FeSi$  существует в двух состояниях: полуметаллическая фаза  $\varepsilon-FeSi$  и нестабильная металлическая фаза. Кроме того, существуют несколько ферромагнитных фаз:  $Fe_5Si_3$ ,  $Fe_3Si$  и  $Fe_2Si$ .

Известно, что антиферромагнитная связь в мультислоях  $Fe/Si$  осуществляется через немагнитные силициды  $FeSi$  с полуметаллическими свойствами. Спонтанное образование таких интерфейсов подтверждается проведенными исследованиями. Модельные расчеты сравнивались с результатами оптических и магнитооптических измерений. Однако ситуация может быть более сложной из-за неоднородностей по составу промежуточного слоя.

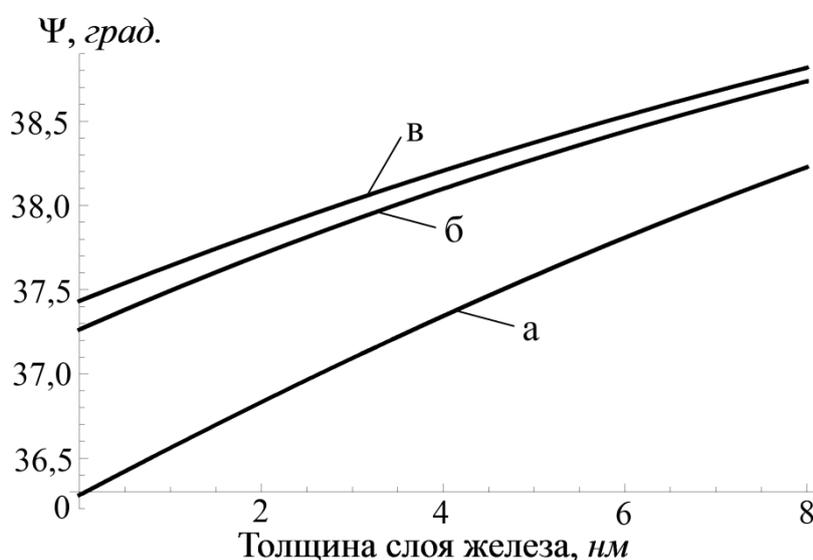


Рис. 2. Зависимость эллипсометрического параметра  $\psi$  от толщины слоя железа для разных длин волн: а – 600 нм, б – 800 нм, в – 1000 нм. Угол падения составляет  $45^\circ$ .

Исследовалась серия образцов  $Fe/Si$  разной толщины на стеклянной подложке. Методом магнетронного распыления сначала наносили слой Si толщиной 20 нм, а поверх него – тонкий слой железа (1,5–5 нм с шагом 0,5 нм). Затем регистрировались оптические и магнитооптические спектры полученных образцов. Моделирование проводилось для двух систем: двухслойная система  $Fe/Si/glass$  и трехслойная система  $Fe/FeSi/Si/glass$ . Для расчетов использовались данные для оптической проводимости бинарных сплавов  $Fe_{50}Si_{50}$  и  $Fe_{33}Si_{67}$ . На рис. 3 представлены результаты измерения эллипсометрических параметров при толщине верхнего слоя 3 нм. Сравнение экспериментальных данных с расчетными показало, что модель, учитывающая спонтанное образование промежуточного слоя  $FeSi$ , обеспечивает очень хорошее согласие с экспериментальными данными при толщине переходного слоя  $\sim 1,5$  нм.

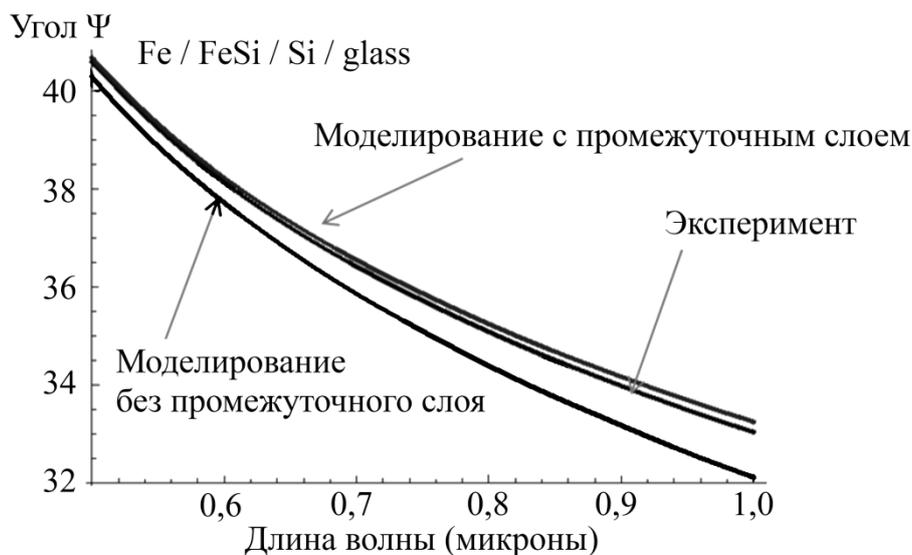


Рис. 3. Результаты моделирования наногетероструктуры  $Fe / Si / glass$ .

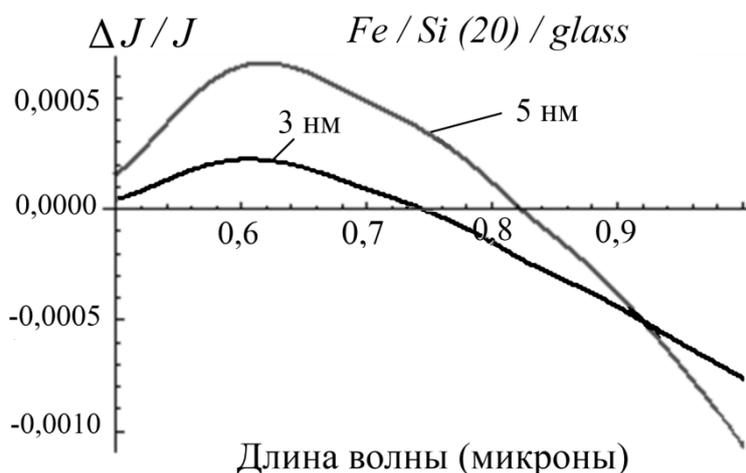


Рис. 4. Экспериментальные спектры изменения интенсивности при перемагничивании пленок  $Fe / Si / glass$  при толщине верхнего слоя 3 нм и 5 нм.

Более убедительные результаты получаются из анализа магнитооптических спектров. Измерения проводились в геометрии экваториального эффекта Керра. Магнитное поле прикладывалось параллельное легкой оси в плоскости образца. Состояние, близкое к насыщению, достигалось в полях порядка 100 Э. На рис. 4 представлены спектры интенсивности отраженного света при толщине верхнего слоя 3 и 5 нм. Величина эффекта увеличивается не пропорционально толщине верхнего слоя, что хорошо объясняется образованием немагнитного переходного слоя.

На рис. 5 приведены зависимости эллипсометрических параметров для пленки железа от длины волны света без магнитного поля и в поле напряженностью 20 Э в геометрии полярного МО эффекта. Видно, что

особенно заметное влияние поле оказывает на эллипсометрический угол  $\psi$ .

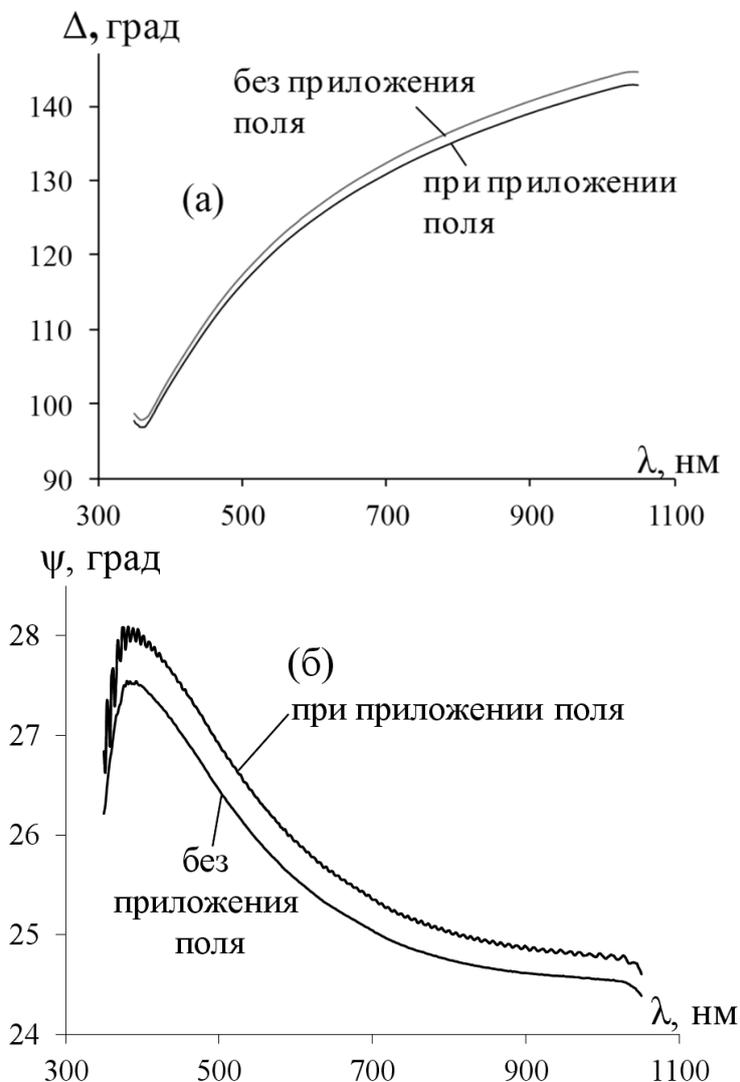


Рис. 5. Влияние магнитного поля 20 Э на эллипсометрические параметры пленки железа.

Для сравнения на рис 6 приведен эллипсометрический спектр в геометрии полярного МО эффекта Керра для пленки кобальта без поля и в магнитном поле 20 Э (индекс М).

Предложенный метод позволяет также проводить измерения в динамическом режиме при переменном магнитном поле и может использоваться для *in situ* характеристики магнитных гетерогенных структур в процессе их изготовления.

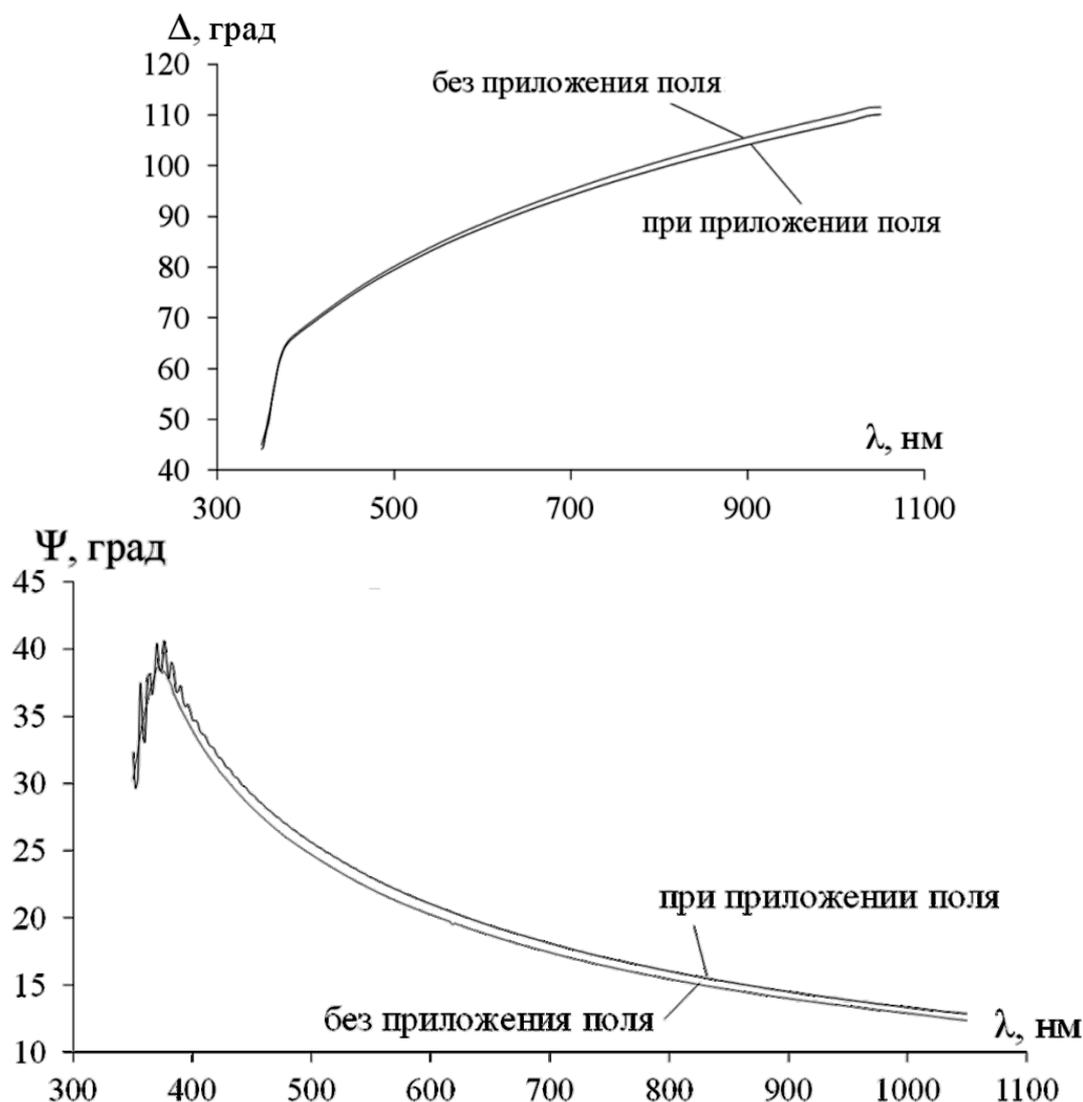


Рис. 6. Влияние магнитного поля 20 Э на эллипсометрические параметры пленки кобальта.

#### 4. Заключение

Измерения на основе магнитооптического эффекта Керра могут быть объединены с методами эллипсометрии для *in situ* мониторинга синтеза магнитных наногетероструктур. В работе развит формализм эффективного поверхностного импеданса, пригодного для разработки объединенного метода магнитооптической эллипсометрии для характеристики многослойных наногетероструктур с магнитными пленками метода. Продемонстрировано успешное применение метода на пленках *Fe* и *Co*.

Однако спектроскопическая эллипсометрия обычно используется для измерения толщины и показателя преломления прозрачных тонких пленок. Сильнопоглощающие пленки описывать сложнее, потому что оптические константы ( $n$  и  $k$ ) тонкой пленки часто связаны с ее толщиной. Это ставит

под сомнение однозначность получаемых результатов и говорит о важности использования независимых способов характеристики структур. Так, в случае магнитных пленок целесообразно использовать дополнительные неразрушающие методы контроля для получения данных о магнитных параметрах структуры, например, магниторезистивные или магнитоиндуктивные измерения.

*Исследование выполнено в рамках Госконтракта Минобрнауки РФ № 14.513.11.0015 при частичном финансировании РФФИ (проект № 13-08-01319).*

### **Библиографический список:**

1. **Асеев, А.Л.** Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники / А.Л. Асеев // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – № 1-2. – С. 97-110.
2. **Wolf, S.A.** Spintronics: a spin-based electronics vision for the future / S.A. Wolf // Science. – 2001. – V. 294. – No. 5546. – P. 1488-1495.
3. Porter, N.A. Magnetoresistance in polycrystalline and epitaxial  $Fe_{1-x}Co_xSi$  thin films / N.A. Porter, G.L. Creeth, C.H. Marrows // Physical Review B. – 2012. – V. 86. – I. 6. – P. 064423-1-064423-6.
4. **Witanachchi, A.** Anomalous conductivity and positive magnetoresistance in  $FeSi-SiO_2-Si$  structures in the vicinity of a resistive transition / A. Witanachchi, H. Abou Mourad, H. Srikanth, P.S. Mukherjee // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – I. 5. – P. 052102-1-052102-3.
5. **Yuasa, S.** Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline  $MgO(001)$  barrier / S. Yuasa D.D. Djayaprawira // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – V. 40. – No. 21. – R. 337-354.
6. **Крупа, Н.Н.** Спин-зависимая туннельная проводимость в пленках  $TbCoFe/Pr_6O_{11}/TbCoFe$  / Н.Н. Крупа // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 87. – Вып. 10 – С. 635-642.
7. **Chen, P.F.** All electrical measurement of spin injection in a magnetic  $p-n$  junction diode / P.F. Chen, Ju. Moser, P. Kotissek, J. Sadowski, M. Zenger, D. Weiss, W. Wegscheider // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – I. 24. – 241302-1-241302-4.
8. **Tanner, C.E.** Magneto-optic effects in ferromagnetic films: Implications for spin devices / C.E. Tanner, T. Williams, S. Schwall, S.T. Ruggiero, P. Shaklee, S. Potashnik, J.M. Shaw, C.M. Falco // Optics Communications. – 2006. – V. 259. – I. 2. – P. 704-709.
9. **Wu, Y.** Spin injection from ferromagnetic  $Co$  nanoclusters into organic semiconducting polymers / Y. Wu, B. Hu, J. Howe, A.-P. Li, J. Shen // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – I. 7. – P. 75413-1-75413-5.
10. **Tanamoto, T.** High-speed magnetoresistive random-access memory random number generator using error-correcting code / T. Tanamoto, N. Shimomura, S. Ikegawa, M. Matsumoto, S. Fujita, H. Yoda // Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 50. – No 4. – I. 2. – 04DM01 (5 pp.).
11. **Lee, S.** Magnetic anisotropy of  $GaMnAs$  film and its application in multi-valued memory devices / S. Lee, T. Yoo, H. Lee, S. Khym, X. Liu, J.K. Furdyna // Japanese Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 50. – No 4. – I. 2. – 04DM02 (4 pp.).

12. **Meyners, D.** Influence of boundary roughness on the magnetization reversal in submicron sized magnetic tunnel junctions / D. Meyners, H. Brückl, G. Reiss // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – I. 5. – P. 2676-2680.
13. **Neuber, G.** Generalized magneto-optical ellipsometry in ferromagnetic metals / G. Neuber, R. Rauer, J. Kunze, J. Backstrom, M. Rubhausen // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 455-456. – P. 39-42.
14. **Tsay, J.S.** Magnetic properties of ultrathin *Co* films on *Si(111)* and *CoSi<sub>2</sub>* surfaces / J.S. Tsay, C.S. Yang, Y. Liou, Y.D. Yao // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 85. – I. 8. – P. 4967-4969.
15. **Lehnert, A.** High resolution in situ magneto-optic Kerr effect and scanning tunneling microscopy setup with all optical components in UHV / A. Lehnert, P. Bulushek, N. Weiss et al. // *Review of Scientific Instruments*. – 2009. – V. 80. – P. 023902-1-023902-7.
16. **Hilfiker, J.N.** In situ spectroscopic ellipsometry (SE) for characterization of thin film growth / J.N. Hilfiker / In book: *In situ characterization of thin film growth*. – Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011. – 296 p.
17. **Kumar, D.** Design, development and performance of UHV chamber for in-situ magneto-optic Kerr effect and resistivity measurements / D. Kumar, S. Potdar, V.R. Reddy, A. Gupta // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. – V. 114. – I. 1. – P. 012034-1-012034-8.
18. **Rajan, G.K.** Effect of an external magnetic field on the morphology and magnetic properties of *CoFe* nanostructures / G.K. Rajan, S. Ramaswamu, C. Gopalakrishnan, D.J. Thiruvadigal // *Physica Status Solidi A*. – 2011. – V. 208. – I. 12. – P. 2847-2852.
19. **Hilfiker, J.N.** Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry / J.N. Hilfiker, N. Singh, T. Tiwald et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – I. 22. – P. 7979-7989.
20. **Aspnes, D.E.** Optical approaches to determine near-surface compositions during epitaxy / D.E. Aspnes // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1996. – V. 14. – I. 3. – P. 960-966.
21. **Kouznetsov, D.** Direct numerical inversion method for kinetic ellipsometric data. I. Presentation of the method and numerical evaluation / D. Kouznetsov, A. Hofrichter, B. Drévillon // *Applied Optics*. – 2002. – V. 41. – I. 22. – P. 4510-4518.
22. **Johs, B.** General virtual interface algorithm for in situ spectroscopic ellipsometric data analysis / B. Johs // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 455-456. – P. 632-638.
23. **Hamrle, J.** Analytical expression of the magneto-optical Kerr effect and Brillouin light scattering intensity arising from dynamic magnetization / J. Hamrle, J. Pistora, B. Hillebrands et al. // *Journal of Physics. D: Applied Physics*. 2010. – V. 43. – No 32. – 325004-1-325004-6.
24. **Visnovsky, S.** Magneto-optics ellipsometry in multilayers at arbitrary magnetization / S. Visnovsky, R. Lopusnik, M. Bauer et al. // *Optics express*. – 2001. – V. 9. – I. 3. – P. 121-135.
25. **Борн, М.** Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1973. – 720 с.
26. **Palik, E.D.** Handbook of optical constants of solids / E.D. Palik. – New York: Academic Press, 1998. – 999 p.
27. **Uba, L.** Optical and magneto-optical study of *Fe/Si* multilayers / L. Uba, S. Uba, A. Polewko-Klim et al. // *Materials Science*. – 2007. – V.25. – № 2. – P. 383-389.

УДК 538.911

## **СТРУКТУРА МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ТИТАНА $Ti_N$ ( $N = 2 \div 15$ )**

Н.А. Панькин

*Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева*

*430005, Саранск, ул. Большевикская, 68*

*panjkinna@yandex.ru*

**Аннотация:** Проведено исследование структуры свободных кластеров титана  $Ti_N$  ( $N = 2 \div 15$ ) методами молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала взаимодействия в модели сильной связи. Рассчитаны значения координационного числа, длины, энергии связи и частоты появления исследованных кластеров.

**Ключевые слова:** *кластеры титана, метод молекулярной динамики, многочастичный потенциал, атомная структура.*

### **1. Введение и постановки цели**

Изучение структуры и свойств нанокластеров, а также процессов с их участием, является актуальной задачей современных химии и физики [1-5]. Для них характерна немонотонная зависимость различных параметров от размера, которые при увеличении числа атомов в кластере, асимптотически приближаются к соответствующим значениям для макроскопического тела. Информацию об атомной и электронной структуре кластеров можно получить химическим зондированием, масс-спектрометрией, фотоэлектронной спектроскопией, атомно-силовой и электронной микроскопией и т.д. [1-3,6,7]. Вышеуказанные методы исследования, на современном этапе развития, не обладают достаточными пространственным и временным разрешениями, чтобы напрямую получить параметры свободных кластеров - измеряется лишь некоторая интегральная характеристика, зависящая от свойств нанокластеров. В этом случае, для получения параметров атомной и электронной структуры широко используются теоретические методы: Монте-Карло и молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия, а также квантово-механические расчеты при различных приближениях (Хартри-Фока, функционала электронной плотности и т.д.) [8-11].

Квантово-механические вычисления дают хорошее согласие с экспериментальными данными, но их использование требует значительных ресурсов вычислительной техники. При этом, как отмечается в работе [8], результаты расчетов из первых принципов часто сильно различаются между собой. В настоящее время имеется большое количество работ посвященных исследованию структуры кластеров с применением полуэмпирических многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия [8-11]. Их использование позволяет

значительно снизить время компьютерного эксперимента и получать результаты, удовлетворительно согласующиеся с теоретическими и экспериментальными данными для рассматриваемых металлических кластеров.

Цель настоящей работы - исследование структуры свободных кластеров титана  $Ti_N$  ( $N = 2-15$  число атомов в кластере) методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Данный выбор обусловлен широким использованием титана в различных технологических процессах, при которых используются или возможно появление кластеров (катализ, преобразование солнечной энергии, модификация поверхности ионными пучками и т.д.).

## 2. Описание модели

Исследуемые кластеры получали в несколько этапов. Первоначальные координаты атомов кластера задавались случайным образом в некотором объеме. Затем проводилась минимизация расстояний между атомами, которые ограничивались (снизу) радиусом первой координационной сферы для массивного кристалла титана  $r_0 = 2,492 \text{ \AA}$  [12] и максимальные смещения атомов соответствующих соседним МК-шкагам не превышали  $10^{-2}r_0$ . На следующем этапе атомам сообщались скорости в соответствии с распределением Максвелла при температуре  $10\text{K}$ . Низкая температура выбиралась для исключения конфигурационного возбуждения кластера [13], которое имеет место при высоких температурах. Далее проводилась молекулярно-динамическая релаксация с использованием термостата Нозе-Гувера (NVT-ансамбль) [14]. Для решения системы уравнений движения использовали алгоритм Верлета в скоростной форме [15] с постоянным шагом по времени –  $1 \text{ фс}$ . На данном этапе эволюция системы рассматривалась в течение  $0,2 \cdot 10^6$  временных шагов ( $0,2 \text{ нс}$ ). Для исключения влияния теплового шума на результаты расчета параметров структуры кластеров проводилась МК-релаксация системы в рамках алгоритма Метрополиса [16] при температуре  $10\text{K}$  со смещениями атомов не более  $10^{-3}r_0$  ( $3 \cdot 10^6$  шагов).

Межатомное взаимодействие описывалось с помощью многочастичного потенциала, основанного на приближении вторых моментов гамильтониана сильной связи [12]. Потенциал обрезался на расстоянии  $6 \text{ \AA}$ .

Для выявления различных изомеров кластера размером  $N$  и расчета частоты (вероятности) их появления  $P_i$ , рассматривалось 500 первоначальных случайных конфигураций атомов в пространстве. Для расчета средних значений координационного числа  $\langle Z \rangle$  и длины связи

$\langle r_b \rangle$ , в качестве ближайших соседей считались атомы, расстояние между которыми не превышало  $1,1 r_0$ . Для обозначения точечных групп симметрии использовали символику Шенфлиса.

### 3. Результаты и их обсуждение

Атомная структура малых кластеров титана исследовалась ранее в ряде теоретических и экспериментальных работ [5,19-27]. Результаты настоящей работы позволят дополнить данные, полученные другими исследователями.

Структуры исследуемых кластеров титана принимали трехмерные конфигурации. Для  $N \geq 7$  наблюдается две и более изомерных структуры. При этом частота появления  $P_i$  (при фиксированном  $N$ ) увеличивается с ростом энергии связи на атом  $E_b$ . Для примера, на рис. 1 показана зависимость  $P_i$  изомеров кластера  $Ti_{11}$  от  $E_b$  (число изомеров – 17). В работах [17,18] данное распределение предлагают описывать экспоненциальной функцией. При этом, данные рис. 1 показывают, что это должна быть кривая, полученная наложением на экспоненциальную функцию некоторой осциллирующей – например, косинуса или синуса. Для  $N \geq 12$  отмечается значительное преобладание частоты появления изомера с максимальным значением энергии связи над другими изомерными структурами.

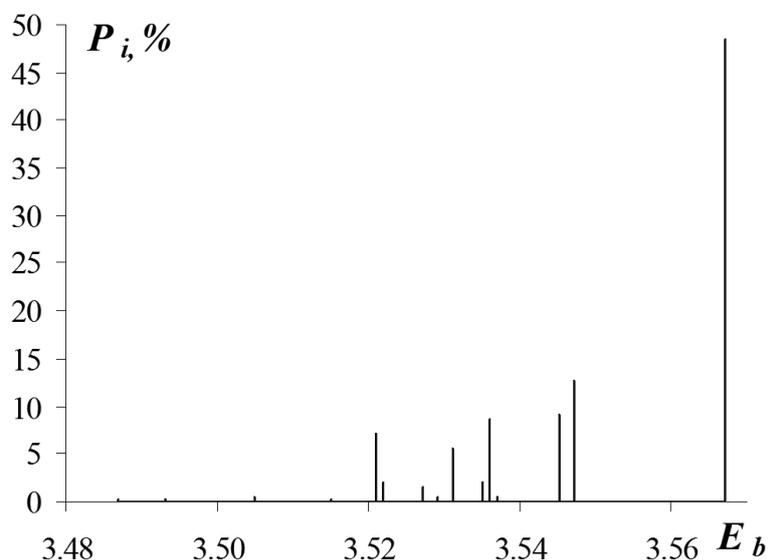


Рис. 1. Частота появления  $P_i$  изомеров кластера  $Ti_{11}$  в зависимости от энергии связи  $E_b$ .

Значения энергии связи  $E_b$  (эВ/атом), длины связи  $\langle r_b \rangle$  (Å), среднего координационного числа  $\langle Z \rangle$ , а также точечная группа симметрии (ТГС) по Шенфлису, для изомеров с максимальной частотой

появления  $P_i$  (%), приведены в таблице. На рис. 2 представлены графические изображения данных структур кластеров.

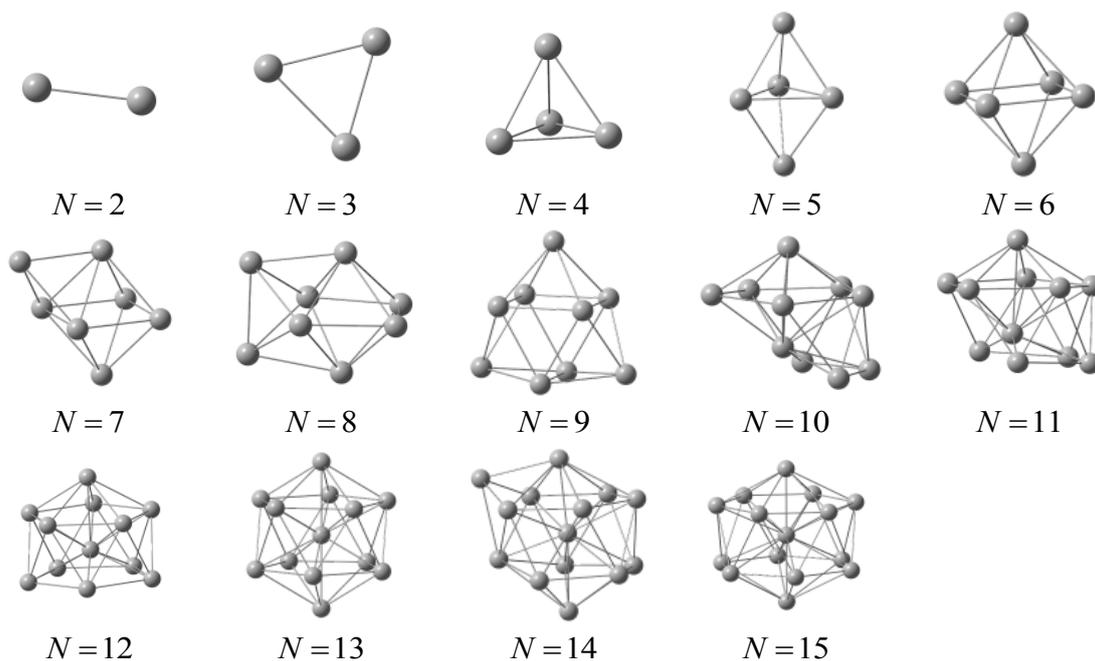


Рис. 2. Изображение структур кластеров титана  $Ti_N$  с максимальной частотой появления.

Значения  $\langle r_b \rangle = 2,014 \text{ \AA}$  и  $E_b = 2,435 \text{ эВ/атом}$  для димеров титана, полученные в данной работе, удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов и теоретических расчетов из первых принципов ( $1,908\text{-}1,940 \text{ \AA}$  для  $\langle r_b \rangle$  [5,19-26] и  $1,910 - 3,144 \text{ эВ/атом}$  для  $E_b$  [5,22-25]). Единственной структурой для  $Ti_3$  является равносторонний треугольник со сторонами  $2,152 \text{ \AA}$ , что несколько ниже данных, полученных в литературных источниках –  $\langle r_b \rangle$  принимает значения от  $2,26$  до  $2,45 \text{ \AA}$  [22-25,27-29]. Авторами [23,24,27] отмечается существование таких локально устойчивых структур как цепочка и равнобедренный треугольник. Кластеры из четырех атомов титана представляет собой правильную треугольную пирамиду. Полученные значения длины и энергии связи меньше данных полученных другими авторами [23-25,27]. Квантово-механические [22,27] и молекулярно-динамические [8] расчеты указывают на возможность существования искаженного тетраэдра. Формирование данной структуры обусловлено эффектом Яна-Теллера [8,22,30]. В литературе отмечается появление также плоских структур как ромб и квадрат [23,24,27].

Кластер, состоящий из пяти атомов образует структуру тригональной бипирамиды [22-25,27-29]. Её грани образованы

равнобедренными треугольниками со сторонами равными 2,24Å (сходятся в вершине) и 2,31Å (принадлежит экваториальной плоскости). Для  $Ti_5$  в литературе отмечается появление квадратной пирамиды [23,24] и планарной структуры - ромб с присоединенным к его стороне атомом [23]. Кластер  $Ti_6$  представляет собой октаэдр. Другими авторами указывается на возможность существования структур искаженного октаэдра [24] и пентагональной пирамиды [23,24]. Кластеры  $Ti_7$  имеют две изомерные структуры - пентагональная бипирамида (ТГС –  $D_{5h}, P_i = 43\%$ ) и октаэдр с присоединенным к одной из граней правильным тетраэдром (ТГС –  $C_{3v}, P_i = 57\%$ ). Энергия связи (на 0,018 эВ/атом), длина связи (на 0,019 Å) и среднее координационное число (на 0,28) для второго изомера меньше соответствующих значений первой структуры.  $Ti_7$  является наименьшим кластером у которого имеется ось симметрии пятого порядка. Кластер  $Ti_8$  с максимальной частотой  $P_i = 63\%$  получается присоединением двух тетраэдров к соседним смежным граням октаэдра симметричных относительно его экваториальной плоскости. Ему соответствует максимальное значение  $E_b$  и минимальные  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  среди прочих изомеров данного размера. Изомер, с частотой появления  $P_i = 29\%$  (ТГС –  $C_{2v}$ ), представляет пентагональную бипирамиду с присоединенным к одной из её граней тетраэдром.

Таблица 1. Параметры малых кластеров титана  $Ti_N$ .

$N$	ТГС	$-E_b$	$\langle r_b \rangle$	$\langle Z \rangle$	$P_i$	$N$	ТГС	$-E_b$	$\langle r_b \rangle$	$\langle Z \rangle$	$P_i$
2	$D_{\infty h}$	2,071	2,014	1,00	100	9	$C_{4v}$	3,459	2,305	4,67	46
3	$D_{3h}$	2,564	2,152	2,00	100	10	$C_s$	3,522	2,348	5,40	43
4	$T_d$	2,905	2,233	3,00	100	11	$C_s$	3,567	2,353	5,64	48
5	$D_{3h}$	3,082	2,269	3,60	100	12	$C_{5v}$	3,632	2,364	6,00	79
6	$O_h$	3,252	2,282	4,00	100	13	$I_h$	3,719	2,378	6,46	96
7	$C_{3v}$	3,310	2,296	4,29	77	14	$C_s$	3,712	2,390	6,43	85
8	$C_{2v}$	3,405	2,301	4,50	63	15	$C_{6v}$	3,750	2,400	6,67	95

Кластер  $Ti_9$  с наибольшей вероятностью появления ( $P_i = 46\%$ ) представляет собой тетрагональную антипризму, накрытую тетрагональной пирамидой. Для неё характерно минимальное значение длины связи и координационного числа среди других изомеров. Максимальным значениям  $E_b$ ,  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  соответствует структура пентагональной пирамиды накрытой двумя тетраэдрами (ТГС –  $C_{2v}, P_i = 33\%$ ). Как указывают авторы [8] (на примере кластеров  $Pd_9$ ), данный изомер стабилен при температурах близких к 0К. Повышение

температуры приводит к формированию первой структуры. Кластерам  $Ti_{10}$ ,  $Ti_{11}$  и  $Ti_{12}$  с максимальными значениями  $P_i$  соответствуют структуры, получаемые присоединением к граням пентагональной бипирамиды тетраэдров – происходит достройка до икосаэдра. Структура нанокластера  $Ti_{13}$  представляет собой икосаэдр [31,32]. Кластер с  $N=14$  представляет собой искаженный икосаэдр. Он получается внедрением атома в пентагональное кольцо икосаэдра. Аналогичная структура была получена в работе [33] в рамках функционала электронной плотности. В работах [22,23], проведен расчет для структуры представляющей собой икосаэдр с присоединенным к одной из его граней тетраэдром (ТГС –  $C_{3v}$ ). В данном исследовании частота её появления была равна 7%. Энергия связи и координационное число для данной структуры такие же, что и у первого изомера при меньшей длине связи (на 0,011Å). Кластер  $Ti_{15}$  собой структуру икосаэдрического типа, в которой пентагональные кольца икосаэдра заменены на гексагональные.

Данные таблицы показывают, что увеличение размера кластера сопровождается ростом значений энергии связи на атом, среднего координационного числа и длины связи. При этом их значения асимптотически приближаются к величинам, характерным для массивного кристалла титана:  $\langle r_b \rangle = 2,492 \text{ \AA}$ ,  $\langle Z \rangle = 12$ ,  $E_b = 4,853 \text{ эВ/атом}$  [12, 34, 35]. Между данными параметрами наблюдается хорошая взаимосвязь (соответствующие коэффициенты корреляции превышают значения 0,96). Для  $N$  от 10 до 15 атомов, кластерам с наибольшей частотой  $P_i$ , соответствуют максимальные значения  $E_b$ ,  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  среди прочих изомеров данного размера. Данная закономерность не наблюдалась для кластеров меньшего размера.

### **Библиографический список:**

1. **Макаров, Г.Н.** Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – № 2. – С. 121-174.
2. **Смирнов, Б.М.** Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе / Б.М. Смирнов // УФН. – 2011. – Т. 181. – № 7. – С. 713-745.
3. **Белякова, О.А.** Строение больших кластеров переходных металлов / О.А. Белякова, Ю.Л. Словохотов // Известия РАН. Серия химическая. – 2003. – № 11. – С. 2175-2202.
4. **Гинзбург, В.Л.** «Физический минимум» – какие проблемы физики и астрофизики представляются особенно важными и интересными в начале XXI века? / В.Л. Гинзбург // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 174. – № 4. – С. 346.

5. **Russon, L.M.** Photodissociation measurements of bond dissociation energies:  $Ti_2^+$ ,  $V_2^+$ ,  $Co_2^+$  and  $Co_3^+$  / L.M. Russon, S.A. Heldecke, M.K. Birke, J. Conceicao, M.D. Morse, P.B. Armentrout // *Journal of Chemical Physics*. – 1994. – V. 100. – I. 7. – P. 4747-4755.
6. **Liu, S.-R.** Photoelectron spectroscopy of  $Ti_n^-$  clusters ( $n=1-130$ ) / S.-R. Liu, H.-J. Zhai, M. Castro, L.-S. Wang // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. – I. 5. – P. 2108-2115.
7. **Sakurai, M.** Magic numbers in transition metals (*Fe, Ti, Zr, Nb* and *Ta*) clusters observed by time-flight mass spectrometry / M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 111. – I. 1. – P. 235-238.
8. **Михайлов, Е.А.** Атомная структура нанокластеров  $Pd_n$  ( $4 \leq n \leq 15$ ) / Е.А. Михайлов, А.Т. Косилов // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 397-401.
9. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.
10. **Борисова, С.Д.** Структура и колебательные свойства кластеров кобальта ( $n \leq 20$ ) / С.Д. Борисова, Г.Г. Русина, Е.В. Чулков // *ФТТ*. – 2010. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 782-787.
11. **Tang, P.-H.** Melting behavior of  $Ag_{14}$  cluster: An order parameter by instantaneous normal modes / P.-H. Tang, T.-M. Wu, P.J. Hsu, S.K. Lai. // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137. – I. 24. – P. 244304-1-244304-13.
12. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato. // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
13. **Бери, Р.С.** Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов / Р.С. Берри, Б.М. Смирнов // *Успехи физических наук*. – 2005. – Т. 175. – № 4. – С. 367-411.
14. **Hoover, W.G.** Canonical dynamics - equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – V. 31. – № 3. – P. 1695-1697.
15. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – № 1. – P. 98-103.
16. **Биндер, К.** Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике / К. Биндер, Д.В. Хеерман. – М.: Физматлит, 1995. – 144 с.
17. **Sebetci, A.** Energetics and structures of small clusters:  $Pt_N$ ,  $N = 2 \div 21$  / A. Sebetci, Z.B. Guvenc // *Surface Science*. – 2003. – V. 66. – P. 525-531.
18. **Boyukata, M.** MD Study of energetics, melting and isomerization of aluminum microclusters / M. Boyukata, Z.B. Guvenc // *Brazilian Journal of Physics*. – 2006. – V.36. – № 3A. – P. 720-724.
19. **Doverstal, M.** The  ${}^3\Delta_u - X^3\Delta_g$  band system of jet-cooled  $Ti_2$  / M. Doverstal, L. Karlsson, B. Lindgren, U. Sassenberg // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – V. 270. – I. 3. – P. 273-277.
20. **Bauschlicher, C.W.** A theoretical study of the low-lying states of  $Ti_2$  and  $Zr_2$  / C.W. Bauschlicher, H. Partridge, S.R. Langhoff, M. Rosi // *Journal of Chemical Physics*. – 1991. – V. 95. – I. 2. – P. 1057-1063.
21. **Демиденко, В.С.** Изменение уравнения состояния при структурном переходе от плоских ветвлений димеров  $Ti_2$  к 3D-кластеру  $Ti_{13}$  / В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, Т.В. Меньщикова // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. – Вып. 11. – С. 2106-2110.

22. **Кравцова, А.Н.** Электронная структура нанокластеров титана: анализ методом теории функционала плотности / А.Н. Кравцова, А.А. Гуда, В.Л. Мазалова, А.В. Солдатов, Р.Л. Джонстон // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2011. – Т. 4. – № 1. – С. 15-22.
23. **Zhao, J.** Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential / J. Zhao, Q. Qiu, B. Wang, J. Wang, G. Wang // Solid State Communications. – 2001. – V. 118. – P. 157-161.
24. **Wei, S.H.** A density-functional study of small titanium clusters / S.H. Wei, Z. Zeng, J.Q. You, X.H. Yan, Z.G. Gong // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 113. – I. 24. – P. 11127-11133.
25. **Gutsev, G.L.** Periodic table of 3d-metal dimmers and their ions / G.L. Gutsev, M.M. Dochena, P. Jena, C.W. Bauschlicher, H. Partridge // Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 121. – I. 14. – P. 6785-6797.
26. **Kalemos, A.** The electronic structure of  $Ti_2$  and  $Ti_2^+$  / A. Kalemos, A. Mavridis // Journal of Chemical Physics. – 2011. – V. 135. – I. 13. – P. 134302-1-134302-8.
27. **Castro, M.** Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study / M. Castro, S.-R. Liu, H.-J. Zhai, L.-S. Wang // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V.118. – I. 5. – P. 2116-2123.
28. **Waich, S.P.** On 3d bonding in the transition metals trimers: The electronic structure of equilateral triangle  $Ca_3$ ,  $Sc_3$ ,  $Sc_3^+$  and  $Ti_3^+$  / S.P. Waich, C.W. Bauschlicher // Journal of Chemical Physics. – 1985. – V. 83. – I. 11. – P. 5735-5742.
29. **Papas, B.N.** Homonuclear transition-metal trimers / B.N. Papas, H.F. Schaefer // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V.123. – I. 7. – P. 074321-1-074321-12.
30. **Берсукер, И.Б.** Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в химии / И.Б. Берсукер. – М.: Наука, 1987. – 344 с.
31. **Бажин, И.В.** Электронная структура наноразмерных металлических кластеров / И.В. Бажин, О.А. Лещева, И.Я. Никифоров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 726-731.
32. **Wang, S.-Y.** First-principles study of the electronic structures of icosahedral  $Ti_N$  ( $N = 13, 19, 43, 55$ ) clusters / S.-Y. Wang, J.-Z. Yu, H. Mizuseki, J.-A. Yan, Y. Kawazoe, C.-Y. Wang // Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 120. – I. 18. – P. 8463-8468.
33. **Lee, B.** Comparative study of  $Ti$  and  $Ni$  clusters from first principles / B. Lee, G.W. Lee // Journal of Chemical Physics. – 2007. – V. 127. – P. 164316-1-164316-5.
34. **Qi, W.H.** Size effect on the cohesive energy of nanoparticle / W.H. Qi, M.P. Wang // Journal of Material Science Letters. – 2002. – V. 21. – P. 1743-1745.
35. **Koitz, R.** Scalable properties of metal clusters: A comparative study of modern exchange-correlation functionals / R. Koitz, T.M. Soini, A. Genest, S.B. Trickey, N. Rosch. // Journal of Chemical Physics. – 2012. – V. 137. – I. 3. – P. 034102-1-034102-6.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

## СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ ИЗ ОРТОФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ В ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦАХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

М.П. Патапович, Н.Х. Чинь, Лэ Тхи Ким Ань, А.П. Зажогин

*Белорусский государственный университет*

*Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4*

*zajogin\_an@mail.ru*

**Аннотация:** Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей цинка и меди, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов металлов.

**Ключевые слова:** *нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, оксиды металлов, сдвоенные лазерные импульсы.*

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Материалы на основе  $ZnO$  могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, люминесцентных материалов, светоизлучающих диодов и др. Особые надежды связаны с возможностью создания на основе  $ZnO$  ферромагнитных полупроводников с высокой температурой Кюри. Оксид цинка - уникальный функциональный полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ), n-типом проводимости и большой энергией связи экситонов (60 мэВ) при комнатной температуре [1]. Тонкие слои оксида цинка создаются с помощью как физических, так и химических методов [2-4]). Для улучшения его характеристик модифицируют свойства поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления. Легирование оксида цинка различными элементами позволяет расширить его функциональные свойства.

Определено, что алюминий, медь и галлий являются наиболее подходящими добавками для легирования тонких пленок оксида цинка n-типа электропроводности [2-9]. При этом легирующие добавки меди [2,7-9] и галлия [2] являются наиболее эффективными. Медь обычно проявляет акцепторные свойства, в то время как галлий, легирующая добавка n-типа, является донором, что позволяет управлять газочувствительностью  $ZnO$ , изменяя объемные свойства материала.

Вследствие этого многие исследователи изучают сенсорные свойства структур, легированных *Cu* и *Ga*.

Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур [1-4]. Благодаря высокой энергии частиц в лазерной плазме, температура кристаллизации пленок оказывается ниже по сравнению с другими методами и существенно упрощается технология введения легирующих добавок.

Естественно, что развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации используемых и разработки новых методик. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами (высокое давление и температура) на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов.

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [10], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы [11-12], направляемой на подложку. Двухимпульсный характер метода дает более высокую плотность частиц в факеле и степень ионизации, что позволяет равномернее напылять пленки малых толщин. Высокая скорость частиц позволяет повысить предел растворимости трудно растворимых компонент в *ZnO*.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) пористых мишеней, содержащих нано количества соединений металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM).

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с нанесенными растворами солей  $ZnCl_2$  и  $CuCl_2$  и использованием в качестве осадителей фосфатов натрия и калия. Режим работы: энергия импульсов излучения – 57 мДж, временной интервале между сдвоенными импульсами – 8 мкс, атмосфера – воздух.

В качестве пористой подложки для закрепления сухих остатков растворов солей металлов использовали беззольные фильтры с размером пор 5–10 нм. При проведении эксперимента кусочки фильтра диаметром 20 мм наклеивали с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов. Затем на поверхность фильтра наносили растворы солей фосфатов натрия или калия объемом 10 мкл и высушивали при температуре 40°C в течении 15–20 мин. Поверх высушенного слоя наносили 10 мкл раствора соли меди, цинка или их смеси. Результаты исследований приведены на рис. 1.

При использовании фосфатов в качестве анионов-осадителей концентрация меди и цинка в центральной части заметно увеличивается. Особенно это заметно для образца, где в качестве осадителя использовали растворы фосфатов калия (см. рис. 1). По-видимому, это можно объяснить большей растворимостью фосфатов калия, чем фосфатов натрия. Таким образом, исследования показали, что фосфаты калия и натрия позволяют значительно уменьшить размеры зоны распределения тяжелых металлов и тем самым повысить совместную концентрацию цинка и меди в приповерхностной плазме.

В настоящее время большое внимание уделяется теоретическим и экспериментальным исследованиям электрофизических, оптических, магнитных и магнитооптических свойств нелегированного и легированного магнитными примесями (парамагнитного)  $ZnO$ . Показано, что легирование n-типа ванадием, хромом, никелем, железом и кобальтом должно приводить к появлению в этих полупроводниках ферромагнитного порядка с температурой Кюри вблизи 300К [13]. Однако экспериментальное подтверждение этих выводов теории затруднено из-за низкой воспроизводимости результатов измерений, что связано с высокой чувствительностью свойств получаемых пленок к условиям синтеза и появлением неоднородностей (ферромагнитные кластеры и вторые фазы).

Для оценки возможности получения нанокластеров  $ZnO$  легированных медью и железом нами проведены аналогичные исследования систем, содержащих указанные металлы и осажденных ортофосфатом калия.

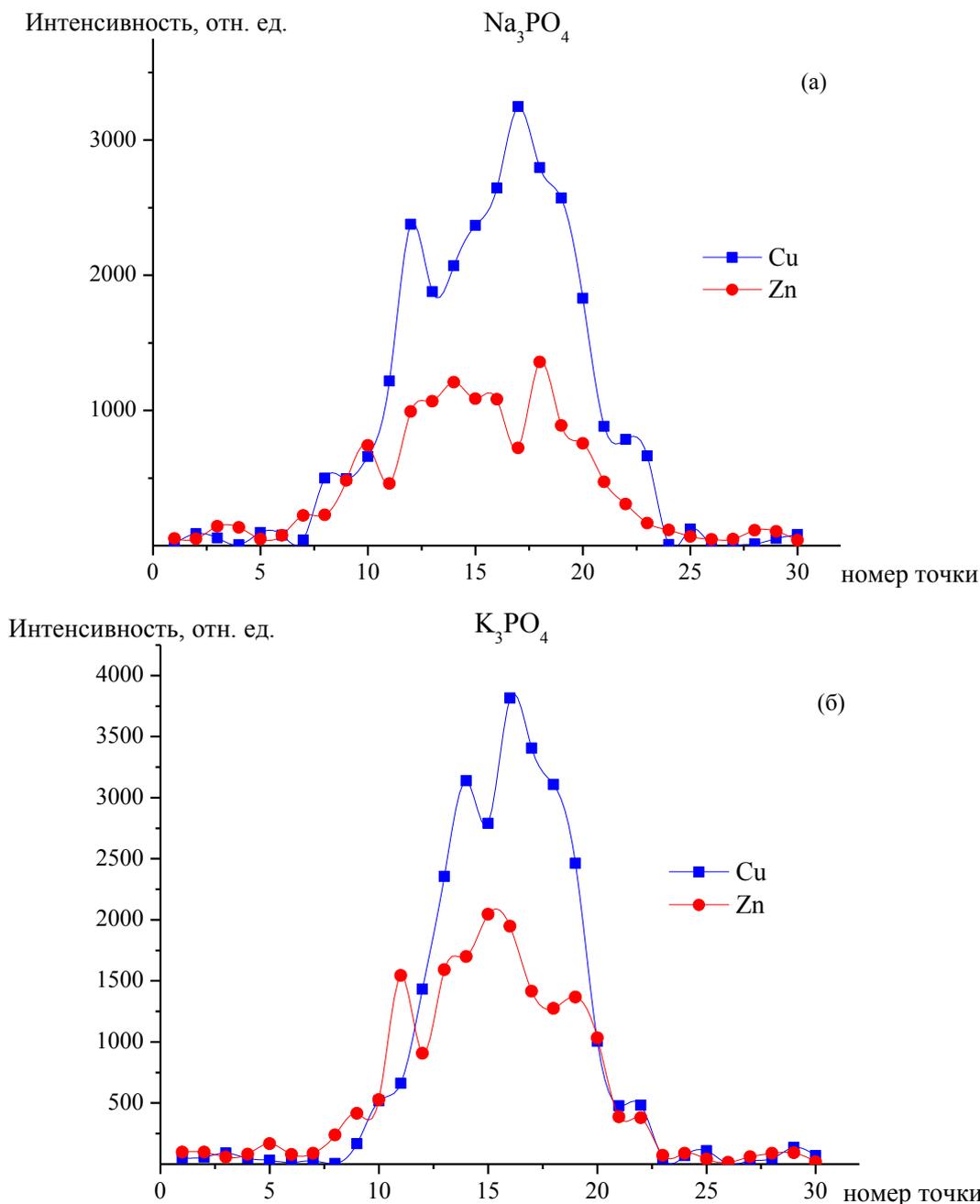


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии цинка Zn I ( $\lambda = 334,5 \text{ нм}$ ) и меди Cu I ( $\lambda = 324,754 \text{ нм}$ ) в спектрах смеси солей цинка и меди по диаметру образца 20 мм для ортофосфатов натрия и калия.

Результаты оценки распределения металлов при образовании ортофосфатов цинка, меди и железа приведены на рис. 2 а. Наблюдается определенная корреляционная зависимость размера капли от типа и растворимости образующихся фосфатов элементов. Диаметр пятна тем больше, чем больше растворимость соответствующего ортофосфата металла: ортофосфат железа > ортофосфат цинка > ортофосфат меди.

Катионы калия (натрия) в виде растворов хлоридов или кислых фосфатов при этом диффундируют на периферию высыхающей капли, как показано на рис. 2 б.

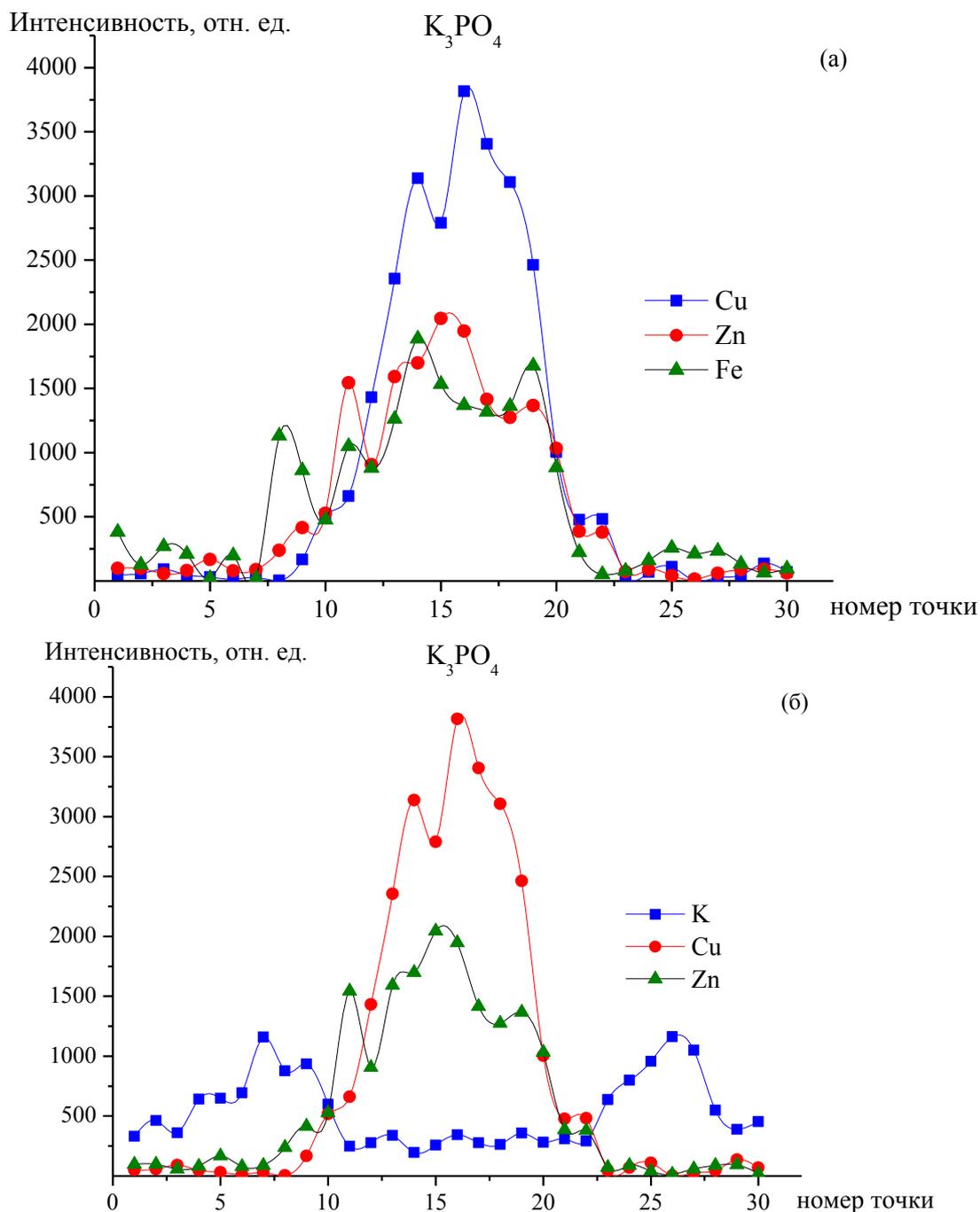


Рис. 2. Интенсивности линий: а - Zn I ( $\lambda = 334,5$  нм), Cu I ( $\lambda = 324,754$  нм), Fe I ( $\lambda = 384,105$  нм) в спектрах смеси солей по диаметру образца 20 мм для ортофосфатов K и б – K I ( $\lambda = 344,67$  нм) для ортофосфата калия после реакции осаждения меди и цинка.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности

пористого тела, содержащего наноконцентрацию различных солей металла, при воздействии двух последовательных импульсов показали возможность развития методов получения нанокластеров металлов малых размеров. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как числом, так и размерами кластеров оксидов металла. В зависимости от состава соединений данным способом возможно получение нанопорошков и нанопленок как чистых оксидов металлов, так и композиционных составов.

### **Библиографический список:**

1. **Jagadish, C.** Zinc Oxide bulk, thin films and nanostructures / Edited by C. Jagadish, S. J. Pearton. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 589 p.
2. **Крастева, Л.К.** Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики / Л.К. Крастева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 564-569.
3. **Shukla, G.** ZnO/MgZnO p–n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique / G. Shukla // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – V. 42. – No. 7. – P. 75-105.
4. **Urban, В.Е.** Optimization of nonlinear optical properties of ZnO micro and nanocrystals for biophotonics / В.Е. Urban, J. Lin, O. Kumar et al. // Optical Materials Express. – 2011. – V. 1. – No. 4. – P. 658-669.
5. **Agura, H.** Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition / A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda. // Thin Solid Films. – 2003. – V. 445. – I. 2. – P. 263-267.
6. **Peng, X.** Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films / X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, Z. Wang. // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128. – I. 3. – P. 297-300.
7. **Yan, Y.** Doping of ZnO by group-IB elements / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – I. 18. – P. 181912.
8. **Ma, L.** Microstructures and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering / L. Ma, S. Ma, H. Chen, X. Ai, X. Huang. // Applied Surface Science – 2011. – V. 257. – I. 23. – P. 10036-10041.
9. **Li, F. M.** Effects of the oxygen partial pressure and annealing atmospheres on the microstructures and optical properties of Cu-doped ZnO films / L.T. Bo, S.Y. Ma, X.L. Huang et al. // Superlattices and Microstructures. – 2012. – V. 51. – I. 3. – P. 332-342.
10. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск, 1990. – 143 с.
11. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок. / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
12. **Анисимов, С.И.** Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – No. 3. – С.301-333.
13. **Dietl, T.** Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand // Science. – 2000. – V. 287. – No. 5455. – P. 1019-1022.

УДК 636.7:539.196

## АДЕКВАТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНФОРМАЦИИ – ВЫБОР И АПРОБИРОВАНИЕ

Г.Г. Петрик

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН  
367030, Дагестан, Махачкала, пр. Шамиля, 39а  
galina\_petrik@mail.ru*

**Аннотация:** Представлены результаты, полученные благодаря новому подходу к описанию формы потенциальных кривых, установленным связям координат особых точек кривых с критическими параметрами и аналитико-расчетным возможностям молекулярной модели сферических оболочек. Показано, что адекватный потенциал сферических оболочек формируется однозначно наиболее общим управляющим фактором модели – жесткостью оболочки. Предложен способ выбора в семействе потенциалов  $M_i$  ( $n - m$ ) адекватного потенциала-аналога.

**Ключевые слова:** *межмолекулярное взаимодействие, взаимодействующие точечные центры, сферические оболочки, адекватные потенциалы, параметры, особые точки кривых.*

### 1. Введение

Проблема построения молекулярно-обоснованных уравнений состояния считается одной из самых сложных и пока нерешенных задач теории. В своих работах [1-16] мы предлагаем и реализуем системный подход при конструировании адекватных, т.е. наиболее оптимальных моделей, относящихся к двум уровням моделирования, - молекулярному и термодинамическому.

В предыдущих выпусках сборника [17-20] нами были представлены результаты исследования нового термического уравнения состояния (УС). Если бы это УС было получено как обычно, эмпирической модификацией самых известных уравнений, например, ван-дер-Ваальса и Редлиха - Квонга, то оно могло бы только пополнить множество уже сконструированных, с имеющимся к ним комплексом вопросов без ответов. Однако новое УС было получено нами исходя из «доваальсовой» информации и представляет физически обоснованное УС, в основе которого лежит самая простая, но достаточно реалистичная молекулярная модель взаимодействующих точечных центров (ВТЦ). В то же время пока УС ВТЦ учитывает сам факт проявления сил притяжения и отталкивания между точечными центрами и результат влияния их на эффективные размеры модельных объектов. Конкретика, связанная с описанием межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на языке потенциалов, в рассмотренной модели отсутствует. В настоящей работе частично представлены результаты, полученные нами на молекулярном уровне. Они должны послужить, в том числе и при создании более реалистичного УС.

## 2. Модель взаимодействующих точечных центров

Самая простая модель реальной молекулы – точечный силовой центр, материальная точка, не имеющая собственных геометрических характеристик. Взаимодействие ТЦ (с учетом отталкивания и притяжения) определяется только расстоянием между ними, его моделируют центральные потенциалы (ЦП).

### 2.1. Возможности стандартного подхода

Самым известным является семейство потенциалов Ми ( $n-m$ ) [21]:

$$U_{n-m}(r) = a/r^n - b/r^m, \quad (1)$$

где  $n > m > 3$ ,  $a, b$  – неопределенные коэффициенты,  $r$  – расстояние между центрами взаимодействующих объектов. От вида (1) обычно переходят к другой форме, где коэффициенты  $a, b$  выражены через координаты точки  $M$  – минимума потенциальной кривой (ПК) – ( $U(r_m) = -\varepsilon_m$ , экстремум  $U'(r_m) = 0$ ;  $U''(r_m) > 0$ ):

$$U_{n-m}(r) = \frac{\varepsilon_m}{n-m} \left( m \left( \frac{r_m}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_m}{r} \right)^m \right). \quad (2)$$

Взаимодействие пары конкретных молекул должно описываться наиболее точно какой-то одной ПК из семейства (2)  $U_{n-m}$ , определяемой набором четырех характеристик. Как ее выбрать? Задача выбора сохраняет актуальность еще и потому, что в литературе имеются обширные расчетные таблицы, с помощью которых могут быть найдены равновесные и переносные свойства веществ, для молекул которых известен вид наиболее оптимальных ПК семейства Ми ( $n-m$ ).

Доминирующим является утверждение о том, что решить эту задачу выбора, пользуясь только молекулярными представлениями, невозможно. Потому стандартным является следующий подход: форма потенциальной кривой (ПК) (т.е. индексы  $n, m$ ) – как правило – задается априори; параметры  $r_m, \varepsilon_m$  стандартно рассматриваются как подгоночные и находятся по свойствам вещества. (Задача сильно усложняется, если индексы  $n, m$  также считаются подгоночными параметрами). Вплоть до настоящего времени самым применяемым МП является частный случай МП Ми ( $n-m$ ) с индексами  $n=12, m=6$  – потенциал Леннарда – Джонса.

Сформулируем ряд вопросов, которые логично задать в рамках стандартного подхода. Является ли корректным сам подход, при котором форма потенциала задается априори? К чему ведет априорный выбор формы? Связаны ли (и как?) форма ПК и параметры ПК или они являются независимыми величинами? Является ли набор параметров ( $r_m, \varepsilon_m$ ) единственным? Связаны ли между собой энергетические и  $r$ -параметры?

Как перейти от одной ПК к другим? Что формирует ПК? Можно ли рассчитать значения параметров?

Мы считаем, что отсутствие решения определено не только истинным недостатком информации и сложностью задачи, но и частично нашим неумением распорядиться тем, что мы уже имеем на данном этапе. В следующей части работы мы демонстрируем новый нестандартный подход к проблеме выбора адекватных потенциалов ММВ.

## *2.2. Возможности нового взгляда на проблему*

Будем исходить из допущения, что при переходе на модельный уровень описания, когда поверхность потенциальной энергии взаимодействия многоатомных молекул (расчет которой – сложная задача квантовой химии) заменяется своим отображением – соответствующей потенциальной кривой, а «реальная» энергия ММВ – модельным потенциалом, этот потенциал должен сохранить наиболее фундаментальную информацию о ММВ, в которой должны отразиться наиболее общие характеристики реальных молекул. В том числе ПК должна сохранить те особенности, которыми характеризуется указанная поверхность. Если допустить, что ПК, полученная при таком переходе, – это не грубая, но адекватная модель ММВ, можно предположить, что этого достаточно для обоснованного поиска корреляций между «фундаментальными» свойствами веществ и координатами «фундаментальных» особенностей межмолекулярных кривых. И потому - на наш взгляд - описанию формы ПК, определению ее параметров и их связи с фундаментальными свойствами вещества должно уделяться гораздо больше внимания, чем это имеет место сейчас, когда в рассмотрение включается только точка минимума ПК, с координатами которой связывают все фундаментальные характеристики вещества – в том числе и критические параметры.

## *2.3. Точка перегиба ПК. Факторы формы ПК. ПК-аналоги из разных семейств*

Очередная особая точка ПК, о существовании которой упоминает ряд авторов [22-23], в явное описание впервые была введена нами в [3]. В этой точке  $P(r_p, \varepsilon_p)$ , выполняются необходимые и достаточные условия перегиба функции [24]:  $U(r_p) = -\varepsilon_p$ ,  $U''(r_p) = 0$ ,  $U'''(r_p) \neq 0$ .

Выражение для МП семейства Ми  $(n-m)$  через координаты  $r_p, \varepsilon_p$  точки  $P$  перегиба:

$$U(r) = \frac{\varepsilon_p}{n(n+1) - m(m+1)} \left\{ m(m+1) \left( \frac{r_p}{r} \right)^n - n(n+1) \left( \frac{r_p}{r} \right)^m \right\}.$$

Пять координат трех особых точек ПК (нуль, минимум, перегиб) позволяют ввести понятия о характеристиках, названных нами факторами формы (ФФ) ПК [25,13] – крутизна ( $r_0/r_m$ ), кривизна ( $r_p/r_m$ ), относительная глубина ( $\varepsilon_p/\varepsilon_m$ ), степень асимметрии, относительная ширина потенциальной ямы, - довольно подробно описывающих форму конкретной ПК. Очевидно, что такие факторы формы характеризуют ПК любых семейств, если эти ПК характеризуются наличием указанных особых точек. Логично предположить, что чем точнее совпадают значения соответствующих ФФ двух ПК в двух семействах, тем точнее совпадают формы этих ПК, т.е. мы имеем дело с ПК-аналогами. Приведем выражения для трех основных ФФ ПК семейства Ми ( $n-m$ ) (они легко получаются из набора выражений для потенциалов в особых точках):

$$\begin{aligned} \frac{r_0}{r_m} &= \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}} - \text{крутизна,} \\ \left(\frac{r_p}{r_m}\right)^{n-m} &= \frac{n+1}{m+1} - \text{кривизна,} \\ \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} &= \left(1 + \frac{m}{n+1}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m}{n-m}} - \text{относительная глубина.} \end{aligned} \quad (3)$$

#### 2.4. Общй критерий связи всех параметров ПК

Приведем несколько выражений для еще одного уравнения, которое связывает все параметры ПК. Его можно рассматривать как уравнение, связывающее параметры потенциальной кривой, т. е. координаты двух особых точек,  $r_m, \varepsilon_m, r_p, \varepsilon_p$  и индексы  $n, m$  (в виде (4)) либо как уравнение, связывающее индексы  $n, m$  с факторами формы (в виде (5)) либо как уравнение, связывающее две характерные «площади» в координатах  $r, U$  (в виде (6)):

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} \left(\frac{r_p^u}{r_m}\right)^m \left(\frac{n+1}{m+n+1}\right) = 1, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}\right) \left(\frac{r_p^u}{r_m}\right) = \left(1 + \frac{m}{n+1}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m-1}{n-m}}, \quad (5)$$

$$\frac{(\varepsilon_p^u r_p^u)}{(\varepsilon_m r_m)} = \left(1 + \frac{m}{n+1}\right) \left(\frac{m+1}{n+1}\right)^{\frac{m-1}{n-m}}. \quad (6)$$

Независимо от конкретной формы полученное уравнение представляет собой математическое соотношение, удовлетворяя которому две точки –  $P$  и  $M$  – с конкретными координатами  $r_p, \varepsilon_p, r_m, \varepsilon_m$  лежат на

конкретной потенциальной кривой семейства  $M_i (n-m)$ . Из полученных выражений следует важный вывод, что параметры ПК и индексы не могут считаться независимыми величинами и не могут задаваться произвольно.

Проанализируем, к чему приведет априорное задание формы ПК, т.е. индексов. Если для произвольно заданных значений  $n$  и  $m$  все четыре параметра каким-либо образом будут найдены из экспериментальных данных и они будут удовлетворять условиям (4) (или (5), или (6)), это будет означать, что априори заданное значение индексов и определяет форму ПК, наиболее пригодной для описания энергии ММВ конкретной пары молекул. Представляется, что вероятность такого совпадения весьма мала, с учетом огромного числа уже известных молекул. Кроме того, весьма трудную задачу представляет одновременное определение по экспериментальным данным о свойствах вещества четырех параметров ПК. Это усугубляется тем, что изначально совсем не ясно, с какими свойствами вещества необходимо связывать координаты точки перегиба ПК. Казалось бы, мы зашли в тупик, и полученные выше соотношения оказываются неким артефактом, который не может быть использован в практических целях. Однако это не так. Выход есть, как будет показано в работе.

Подведем предварительный итог. Очевидно, что полученные для ФФ уравнения открывают возможность решения проблемы выбора адекватной ПК в семействе  $M_i (n-m)$  в том случае, если значения факторов форм для реальных молекул будут известны. Очередные вопрос и задача – можем ли мы найти факторы формы и как это сделать? Мы считаем: так же как характер ММВ определяется наиболее общими свойствами реальных молекул, так форма МП (а, следовательно, ФФ) должна определяться наиболее общими характеристиками (или одной характеристикой) взаимодействующих модельных объектов. В рассматриваемом случае центральных потенциалов модельный объект – точечный силовой центр. Какие-либо геометрические характеристики у него отсутствуют. Следовательно, для такой модели просто нечему проявляться во взаимодействии, а потому для такого класса моделей намеченный подход реализован быть не может. Необходимо уточнить модель объекта, приблизив его по свойствам к реальным молекулам. Первый шаг в намеченном направлении можно сделать, если учесть размеры реальных молекул. Очевидно, что простейшим среди подобных модельных объектов является сфера. В то же время выбор подходящего потенциала представляет гораздо более сложную задачу. Для описания взаимодействий сферических объектов в литературе предложены различные функции. К ним, например, относятся известные потенциалы Кихары [26], Смита-Тэккера [27] и Незбеды [28]. Однако в них индексы  $n$ ,

$m$  фиксированы (12-6, как в потенциале Леннарда-Джонса), т.е. тем самым ФФ ПК заданы некими значениями. В то же время теперь у модельного объекта есть собственные характеристики – форма и размер, с которыми и должны быть связаны ФФ ПК.

### **3. Модель сферических оболочек**

#### *3.1. Динамическая модель молекулы. Потенциал сферических оболочек*

Допущение свободного вращения «твердой» многоатомной молекулы, положение каждого из атомов-ТЦ которой характеризуется своей длиной химической связи  $\rho_i$ , приводит к динамической модели молекулы в виде пакета сферических оболочек диаметров  $d_i$ , каждая из которых рассматривается как связанный атом.

Взаимодействие пары связанных в молекулах атомов-оболочек отличается от потенциала, моделирующего взаимодействие пары свободных атомов-ТЦ (предполагается, что это МП (12-6), с параметрами  $\sigma, \varepsilon$ ) и описывается потенциалом сферических оболочек [29,30,31] (подробности и новые результаты - в наших работах [1-3, 10,12-15]):

$$U_{ss}^{(n)} = U(r^*, d) = \frac{A_n P^{*(9)}}{r^*} - \frac{B_n P^{*(3)}}{r^*}. \quad (7)$$

Здесь  $r^*$  - приведенное, в единицах  $d$ , расстояние между центрами молекул,  $P^{*(N)}(r^*) = (r^* + 1)^{-N} + (r^* - 1)^{-N} - 2r^{-N}$ ,  $A_n, B_n$  – коэффициенты. Индекс  $n$  вводится нами специально и указывает на то, что для коэффициентов  $A$  и  $B$  может быть получено несколько выражений, что, в конечном счете, и позволило получить новые результаты.

Именно в модели сферических оболочек нам [3,9,10] удалось найти наиболее общую характеристику объекта. Она обозначена  $g_s$  и названа жесткостью оболочки. Было установлено, что она отражает универсальный факт электронно-ядерного устройства молекул. Впервые были получены расчетные формулы для параметров трех особых точек потенциала сферических оболочек (ПСО). Эти результаты дали возможность утверждать, что первый и пока единственный претендент на роль физически обоснованного МП – это ПСО ( $g_s$ ), все параметры и ФФ которых определяются заданием единственного фактора  $g_s$ , значения которого рассчитываются по минимальной информации об устройстве молекулы,  $g_s = \sigma/d$ . Некоторые расчетные выражения приведены ниже и будут использованы в работе.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением симметричных глобулярных молекул (типа  $CCl_4$ ,  $SF_6$ , и т.п.), которые лучше всего

вписываются в модель динамических оболочек и значения жесткости  $g_s$  которых близки к единице.

### 3.2. Выбор ПК-аналогов

Вернемся к семейству потенциалов  $Ми(n-m)$ . Реализуем намеченные в первом разделе возможности при выборе ПК-аналогов в двух семействах, когда одно из них – физически обоснованные ПК из ПСО. Приведем полученные расчетные формулы для прямых переходов между ПК-аналогами двух семейств – ПСО и  $Ми(n-m)$ :

- связь индекса  $n$  ПК  $Ми$  с определяющим фактором  $g_s$  ПСО:  
через крутизну  $r_0/r_m$  для  $m=6$ :  $n = 51.87158 - 24.41306 g_s$ , (8)

- через кривизну  $r_p/r_m$  для  $m=6$ :  $n = 50.8262 - 23.91401 g_s$ . (9)

- различие в значениях прогнозируемого индекса  $\Delta n = 1.045 - 0.5165 g_s$ . Для  $g_s$ , близкого к 1,  $\Delta n \approx 0.5$ .
- связь факторов формы с индексом  $n$   
для  $m=6$ :  $r_0/r_m = 0.89336 + 0.00139 n$ ;  $r_p/r_m = 1.10709 - 0.00143 n$ . (10)

### 3.3. Апробирование методики

Применим эту методику и проверим степень адекватности прогнозируемых ПК из семейства  $Ми(n-m)$  для ряда глобулярных молекул. Приведенная ниже Таблица 1 содержит в первых четырех столбцах для найденных значений  $g_s$  конкретных молекул результаты прогноза индекса  $n$  (найденного по кривизне при  $m=6$ , формула (9)) и двух ФФ, которые им определяются (10) и (3).

Таблица 1. Параметры модели.

Молекула	$g_s$	$n$	$r_p/r_m$	$\varepsilon_p/\varepsilon_m$	$C_g(P)$	$T_c, K$	$V_c$	$C_g(K)$
$CF_4$	1,043	25,88	1,0699	0,814	0,9979	227	153	1,01
$CCl_4$	0,935	28,466	1,0662	0,8199	1,0005	556,4	276	0,93
$SiF_4$	0,933	28,5194	1,0661	0,82004	1,0006	259	–	–
$SF_6$	0,88	29,78 по кривизне	1,0643	0,8223	1,0001	318,7	194/ 199	0,93
$SF_6$	0,88	30,388 по крутизне	1,0636	0,8234	1,0009	–	–	–

Если прогноз  $n$  окажется достаточно точным, а найденные формулы достаточно оптимальными, то расчет по общему уравнению связи (4) должен будет дать значения, близкие к 1, и хорошее совпадение с 1 будет означать, что найденные значения параметров (ФФ) точно ложатся на прогнозируемую ПК, найденную в семействе функций Ми ( $n-m$ ) в качестве ПК-аналога единственно возможной ПК из семейства ПСО, задаваемой значением  $g_s$ . Величины  $C_g(P)$  в таблице 1 – это результат соответствующих расчетов и они весьма близки к 1. Выберем в качестве объекта молекулу  $SF_6$  и проверим, изменится ли и насколько изменится совпадение, если индекс  $n$  прогнозируемой ПК будет находиться по крутизне. Результат приведен в последней строке Таблицы 1 и мало отличается от найденного «по кривизне» (О последних трех столбцах см. в разделе 3.7 настоящей работы).

### 3.4. Проверка априорного задания формы ПК Ми ( $n-m$ ).

В качестве следующего шага проверим на конкретном примере молекулы  $SF_6$ , для которой  $g_s = 0,88$ , к чему приведет априорное задание индексов. В Таблице 2 приведены результаты расчетов для трех произвольных наборов индексов. Проанализируем первый из них. Пусть  $n = 24$  (при  $m = 6$ ) вместо прогнозируемого ( $n = 29,78$ , см. Таблицу 1). По формулам (10) и (3) получим для этого значения индекса следующие ФФ:  $r_p / r_m = 1,07271$ ,  $\varepsilon_p / \varepsilon_m = 0,81122$ . Тогда значение универсального критерия (4)  $C_g(P)$  равно 0,9968. Налицо неплохое совпадение. Правда, в этом случае точность совпадения меньше и разница составляет 0,32% по сравнению с 0,01% для прогнозируемого значения индекса – т. е. более чем на порядок хуже. Для двух других случаев априорного задания индексов получена разница на два и более порядков (см. Таблицу 2, последний столбец).

Таблица 2. Параметры модели.

$SF_6$	$m$	$n$	$r_p / r_m$	$\varepsilon_p / \varepsilon_m$	$C_g(P)$	$\Delta, \%$
Для $m = 6$	6	24	1,07271	0,81122	0,9968	0,32
$n = 29,78$	7	20	1,07549	0,79296	0,9888	1,02
$\Delta = 0,01\%$	6	15	1,08309	0,79242	0,93452	6,548

Казалось бы, на этом аналитические возможности нового подхода исчерпаны. Однако напомним еще раз об идее, положенной в основу нашей работы – адекватная потенциальная кривая ММВ должна хранить ту «генетическую» информацию о свойствах молекул, которая отражается в конкретных свойствах веществ. Именно это служит основанием для

поиска корреляций между «фундаментальными» свойствами веществ и «фундаментальными» особенностями адекватных ПК, т.е. координатами особых точек. Именно эта идея открывает новые направления работы благодаря аналитико-расчетным возможностям модели оболочек. Если первым шагом стала возможность расчета параметров ММ ПК, то следующим и даже более значимым стала выявленная связь координат двух точек перегиба –  $P(r_p, \varepsilon_p)$  на ПК и  $K(V_c, T_c)$  на критической изотерме.

За неимением места мы не приводим простые физические обоснования установленных совпадений, но отсылаем к нашим работам. Весьма подробно связь  $V_c$  с координатами особых точек ПК была исследована нами в [14] (о некоторых результатах мы скажем позже). Возможность расчета и прогноза критической температуры  $T_c$  были показаны в [15]. Очевидно, что прямой расчет межмолекулярных кривых, подтверждающий связь координат точки перегиба ПК с критическими параметрами  $V_c$  и  $T_c$ , служит подтверждением получения адекватной физически обоснованной ПК и решением в первом приближении задачи выбора адекватного потенциала. Здесь мы, приняв в качестве доказательства получения АПК приведенную выше информацию, сосредоточимся на изучении того, как априорное задание формы ПК влияет на качество прогноза фундаментальных характеристик.

Из (4-6) следует, что априорное задание формы ПК  $M_i$  ( $n-m$ ), т.е. индексов, должно привести к определенному произволу в задании ФФ и/или непосредственно параметров МП, т.е. координат особых точек ПК. В свою очередь, в реализуемой модели это должно привести к отклонению при прогнозе фундаментальных характеристик вещества, образованного из этих модельных объектов, поскольку именно в этих значениях должна проявляться наиболее общая физическая характеристика реальной молекулы. Проверим это. Воспользуемся возможностью рассчитать ФФ для модели оболочек.

### *3.5. О результате априорного задания формы ПК при прогнозе $V_c$ .*

Используем с целью апробации методики установленную нами [10,14,32] связь  $r$  – координаты точки перегиба АПК с критическим молярным объемом вида:  $V_c = r_p^3$  (соответствующие размерности:  $см^3/моль$  и  $\text{Å}^3$ ). Выберем в качестве объекта исследования молекулу  $SF_6$  и положим априори  $n=24$ . Найдем по формуле (9), связывающей значения  $g_s$  и индекса  $n$ , что  $g_s=1,12$ . Для двух значений жесткости рассчитаем значения приведенной  $r$ -координаты точек перегиба двух ПК: «априорной»  $n=24$  ( $g_s=1,12$ ):  $r_p=2,115$  и прогнозируемой с  $n=29,78$

( $g_s = 0,88$ ):  $r_p = 1,899$  (применяем формулы работы [14]). Отношение двух расчетных (в приведенных величинах) величин  $V_C$ :  $9,468/6,842 = 1,38$ . Тогда, с учетом того, что для  $SF_6$  (при  $g_s = 0,88$ ) прогноз дает  $V_C = 198 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что практически совпадает с известными значениями (199 [33] и 194 [34]), прогноз для  $SF_6$  (при  $g_s = 1,12$ ) должен дать значение  $V_C = 273,24$ , что на 38% больше корректного прогноза и весьма далеко от известных экспериментальных значений. Еще большее расхождение прогноза и эксперимента для критического молярного объема получается (больше 100%), если произвольно задать  $n = 15$ .

### *3.6. О результате априорного задания формы ПК при прогнозе $T_C$ .*

В модели оболочек было показано, что для глобулярных молекул имеет место совпадение с точностью до нескольких процентов  $\varepsilon$ -параметра этой точки с критической температурой  $T_C$  флюидов из этих молекул. Здесь оценим, к чему приведет априорное задание формы ПК при прогнозе критической температуры  $SF_6$ . (Нами в [15] опробованы два способа расчета энергетической координаты точки перегиба ПК  $CO$ , применение которых дает: для  $SF_6$  –  $\Delta T_C = 0,1\%$ ;  $1,8\%$ ; первые цифры – расчет по результирующей ПК; вторые – по предложенным в работе формулам). Выберем, как в предыдущем разделе,  $n = 24$  (вместо 29,8, см. таблицу 1). Показали расчетом, что такое значение индекса  $n$  будет получено, если жесткость  $g_s = 1,12$ .

Оценив только основной вклад в значение параметра  $\varepsilon_p$  (по формуле работы [15]), который дает  $462,4K$ , получим, что различие между экспериментальным значением  $T_C$  и значением  $\varepsilon_p$  – координаты точки перегиба ПК составит отнюдь не 2% (как для случая  $g_s = 0,88$ ), но не менее 50%. И это даже без учета поправки со стороны взаимодействия типа оболочка – центр (формулы приведены в той же работе), что увеличит результат.

Установленные соотношения можно рассматривать как подтверждение высказанного нами предположения о связи фундаментальных свойств «реальной» поверхности потенциальной энергии ММВ и адекватных ПК, которые проявляются в фундаментальных характеристиках вещества. Поскольку для модели оболочек все параметры могут быть рассчитаны, рассмотренный метод выбора формы адекватных ПК является чисто прогностическим, отличаясь от стандартного, который опирается на информацию о свойствах вещества, но не молекул.

### *3.7. Апробирование проверочного критерия – включение информации о критических параметрах.*

Вернемся к полученному выше универсальному проверочному критерию (4-6) и покажем, как еще он может быть использован. Будем исходить из выявленной связи координат двух особых точек двух уровней описания свойств: точки перегиба ПК (согласно математическому определению) и точки  $K$  на критической изотерме, в которой имеет место равенство нулю двух первых производных давления по объему (в физической литературе она стандартно называется точкой перегиба). Применим найденные соотношения следующим образом. Заменим в (4) значения двух параметров - координат точки перегиба на критические параметры. Проведем расчет критерия по формуле (4) или (5). Результаты – в последнем столбце таблицы 1. Налицо близость к 1. Обе методики себя оправдывают.

### *3.8. Объяснение антибатной зависимости для значений $\varepsilon, r$ – параметров потенциалов, восстановленных по свойствам веществ*

Многие авторы отмечают, что если значения параметров МП восстанавливаются по свойствам вещества, то – для заданного потенциала – между данными разных авторов имеет место вполне определенная зависимость. Укажем, что в математике она называется антибатной и для рассматриваемого случая выглядит следующим образом. Если для разницы между двумя одноименными параметрами двух МП имеет место знак плюс, то для разницы значений другого параметра имеет место знак минус. Т.е. если  $(r_m(1) - r_m(2)) > 0$ , то  $(\varepsilon_m(1) - \varepsilon_m(2)) < 0$ . В рамках новой модели такое поведение вполне объяснимо и даже предсказуемо – по крайней мере, на качественном уровне. Покажем это.

Обратимся к одному из уравнений, связывающих параметры и индексы  $(n, m)$  ПК – в форме (6). Если форма МП не меняется, правая часть (6) значения не меняет. Воспользуемся установленной связью критических параметров с координатами точки перегиба ПК и произведем соответствующую замену в числителе в левой стороне (11). Т.к. вещество одно и то же, этот набор также остается неизменным. Отсюда следует, что произведение параметров  $\varepsilon_m r_m$  также должно остаться неизменным. Это возможно только в случае антибатной зависимости, о которой идет речь. Если авторы по свойствам вещества восстановят значение  $r_m$ , которое будет больше, чем параметр сравнения, то значение другого параметра  $\varepsilon_m$  должно оказаться меньше, чтобы общее уравнение связи не нарушилось.

В заключение приведем дополнительные подтверждения возможностей новой модели.

Корреляция, впервые выявленная нами между критическим молярным объемом  $V_C$  и элементарным критическим молекулярным объемом  $(r_p^u)^3$ , дала возможность выстроить иерархию связей между  $V_C$  и эффективными собственными объемами модельных объектов, соответствующих особым точкам ПК (нуль, минимум, перегиб) [14]. Для конкретного случая глобулярных молекул с  $g_s$ , близким к единице, получили  $V_C = 2,87b(r_0) = 2,33b(r_m) = 1,91b(r_p^u)$ . (Обратим внимание, что коэффициенты весьма близки к тем значениям, которые дают известные УС: Ван-дер-Ваальса – 3; Дитеричи – 2; значение 2,5 приводит в [35] Смирнов Б.М., с опорой на идеи скейлинга). При конкретном прогнозе эти значения будут варьировать – в зависимости от значения фактора  $g_s$ .

Из предположения об адекватности модельного потенциала, сделанного нами в начале работы, логично вытекает допущение об адекватности сил взаимодействия модельных объектов. Это дает основания ввести в рассмотрение силовую кривую  $F(r) = -dU/dr$  и ее точку перегиба – новую особую точку межмолекулярных кривых.

Из полученного для второй производной силовой кривой (для МП Ми( $n-m$ )) выражения и условия обращения его в нуль в точке с координатой  $r_p^f$  следует связь между  $r$  – координатами двух точек перегиба  $P^U$  и  $P^F$  – соответственно потенциальной и силовой кривых:

$$\frac{r_p^u}{r_p^f} = \left( \frac{m+2}{n+2} \right)^{\frac{1}{n-m}}.$$

Это соотношение позволяет дополнить [14] приведенный выше ряд иерархии новой связью критического объема с очередным собственным объемом объекта, определяемым значением новой координаты:

$$V_C = 1,51b(r_p^f). \quad (11)$$

Проведенный анализ позволил получить весьма интересный результат. Авторам, имеющим дело с проблемами прогнозирования свойств веществ, хорошо известен цикл работ Л.П. Филиппова [34, 36-37], основанный на идеях теории термодинамического подобия. В качестве основы расчетных алгоритмов в них широко применялось эмпирически установленное Л.П.Филипповым соотношение между критическим объемом  $V_C$  (в  $см^3/моль$ ) вещества и величиной, пропорциональной собственному объему молекул,

$$V_C = 0,792(d + \sigma)^3. \quad (12)$$

(Надо отметить, что автор всюду применяет нестандартное обозначение и у него  $\sigma$  – это ван-дер-ваальсов размер атома, т.е.  $u(\sigma) = -\varepsilon$ , а не  $u(\sigma) = 0$ ). В монографии [34] указывается, что среднее квадратичное отклонение

данных от формулы (12) для сотни веществ лишь немногим превышает процент. Приведем цитату из этой книги: «Заслуживает внимания и требует объяснения тот факт, что при равных  $d + \sigma$  одинаковый критический объем имеют вещества с молекулами очень разной формы: и компактными сферически-симметричными, и вытянутыми, и существенно асимметричными». И далее автор рассуждает: «Это утверждение, конечно, должно иметь свой «уровень точности» и в принципе нельзя думать, что более тонкие детали структуры вообще не сказываются на величине критического объема. Указанный «уровень точности» (один процент) однако довольно высок». Величина  $d + \sigma$  рассматривалась как поперечник модельной молекулы (и измерялась в ангстремах).

Проведенный нами анализ привел к выводу, что после привлечения в модель точки перегиба силовой кривой и соответствующего эффективного объема модельного объекта эмпирическое соотношение Филиппова (12) совпадает с найденным нами расчетом выражением (11). Отсюда следует, что в свое время в соотношении (12) Л.П. Филиппов эмпирически вышел на очередную особую точку межмолекулярных кривых, а именно – на точку перегиба  $P^f$  силовой кривой с координатой  $r_p^f$ . Последнее же может рассматриваться как еще одно доказательство адекватности прогнозируемых межмолекулярных потенциалов, подтверждаемое связью макро- и микрохарактеристик.

#### **4. Заключение**

Для двух молекулярных моделей: взаимодействующих точечных центров и сферических оболочек (СО) представлены новые результаты. Из общего уравнения, которое связывает 6 параметров потенциальной кривой (ПК) Ми ( $n-m$ ): четыре координаты точек минимума и перегиба и два индекса, следует, что индексы не могут задаваться произвольно. Этот вывод подтвержден результатами ряда проверок, основанных на расчетных возможностях второй модели, в которой ПК СО идентифицируется однозначно управляющим параметром  $g_s$  (жесткость оболочки). Этот фактор имеет физический смысл и определяется из минимума информации об устройстве молекулы. Физически обоснованной ПК из семейства ПСО отвечает ПК-аналог в семействе Ми ( $n-m$ ), значения индексов которой удастся найти.

В то же время, априорному выбору индексов  $n, m$  отвечает соответствующий произвол в модели оболочек, когда физически определенное значение жесткости  $g_s$  объекта заменяется (на основании полученных расчетных выражений) другим – неадекватным значением. Показано, что эта замена ведет к ошибкам при прогнозе критического

молярного объема и критической температуры, который осуществляется на основе расчетной информации о координатах точки перегиба ПК .

Полученные в работе результаты, апробированные для глобулярных молекул, являются, несомненно, весьма обнадеживающими и требуют продолжения исследований.

### **Библиографический список:**

1. **Алибеков, Б.Г.** Расчет параметров потенциала сферической оболочки молекул. Учет взаимодействий с центральным атомом / Б.Г. Алибеков, Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. – № 8. – С. 1974-1978.
2. **Петрик, Г.Г.** Связь потенциала сферической оболочки с потенциалом Ми ( $m-n$ ). Критерий выбора индексов ( $m-n$ ). Расчет параметров/ Г.Г. Петрик, Б.Г. Алибеков // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61. – № 5. – С. 1228-1234.
3. **Петрик, Г.Г.** Потенциал сферической оболочки. Общие соотношения между параметрами потенциалов взаимодействия свободных и связанных атомов/ Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – № 12. – С. 3257-3263.
4. **Петрик, Г.Г.** В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева// Вестник ДНЦ РАН. – 2007. – № 27. – С. 5-12.
5. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик// Мониторинг. Наука и технологии. – 2009. – № 1. – С. 43-59.
6. **Петрик, Г.Г.** Однопараметрическое семейство уравнений состояния на основе модели точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний / Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – №1. – С. 67-78.
7. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 2. Поиски оптимальной функциональной формы притягивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 2. – С. 79-92.
8. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 3. Поиски оптимальной формы отталкивательного вклада / Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3. – С. 84-97.
9. **Петрик, Г.Г.** О системном подходе к моделированию объектов и их свойств на молекулярном и термодинамическом уровнях / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 2 (7). – С. 86-101.
10. **Петрик, Г.Г.** О возможности расчета критических параметров ( $T_c, V_c$ ) вещества на основе информации о взаимодействии образующих его молекул/ Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский, З.Р. Гаджиева // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – Специальный выпуск № 10. – С. 301-304.
11. **Петрик, Г.Г.** Об уравнении состояния для модели взаимодействующих точечных центров и управляющем параметре молекулярного уровня / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – №4 (9). – С. 81-90.

12. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях модели сферических оболочек в атом-атомном приближении / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 1 (10). – С. 86-98.
13. **Петрик, Г.Г.** К вопросу о выборе формы потенциалов межчастичного взаимодействия на основе молекулярной информации / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 2 (11). – С. 71-83.
14. **Петрик, Г.Г.** Об иерархии связей критического молярного объема веществ с эффективными собственными объемами молекул в особых точках межмолекулярных кривых / Г.Г.Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 4 (13). – С. 80-92.
15. **Петрик, Г.Г.** Выбор межмолекулярной потенциальной кривой и расчет критической температуры флюида на основе молекулярной информации / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 1 (14). – С. 77-89.
16. **Петрик, Г.Г.** О смысле и связи управляющих параметров моделей молекулярного и термодинамического уровней / Г.Г.Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 3 (16). – С. 43-60.
17. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях простой молекулярной модели на термодинамическом уровне / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2009. – Вып. 1. – С. 90-96.
18. **Петрик, Г.Г.** Об однопараметрическом семействе уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – Вып. 2. – С. 112-118.
19. **Петрик, Г.Г.** О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 181-187.
20. **Петрик, Г.Г.** Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и его модификации в модели взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – Вып. 4. – С. 235-247.
21. **Mie, G.** Zur Kinetischen Theorie der einatomigen Korper / G. Mie // Annalen der Physik. – 1903. – № 11. – S. 657-672.
22. **Борн, М.** Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
23. **Недоступ, В.И.** Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых / В.И. Недоступ, Е.П. Галькевич. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 196 с.
24. **Никольский, С.М.** Курс математического анализа / С.М. Никольский. – Москва: Наука, 1983. – 464 с.
25. **Петрик, Г.Г.** Моделирование взаимодействий многоатомных молекул для расчета теплофизических свойств жидкостей и газов: автореферат дисс...канд. физ.-мат.наук : 01.04.14 / Петрик Галина Георгиевна. – Махачкала, 1998. – 23 с.

26. **Kihara, T.** Virial coefficients and models of molecules in gases / T. Kihara // *Reviews of Modern Physics*. – 1953. – V. 25. – № 4. – P. 831-843.
27. **Thakkar, A.Z.** Atomic interactions in the heavy Noble gases / A.Z. Thakkar, V.A. Smith // *Molecular Physics*. – 1977. – V. 27. – № 1. – P. 191-208.
28. **Nezbeda, I.** Simple pair potential model for real fluids. III. Parameter determination and a revised model for spherical molecules / I. Nezbeda // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1981. – V. 31. – № 6. – P. 563-572.
29. **De Rocco, A.G.** Second virial coefficient for the spherical shell potential / A.G.de Rocco, W.G. Hoover // *Journal of Chemical Physics*. – 1962. – V. 36. – I. 4. – P.916-926.
30. **Lambert, J.A.** The potential between pairs of quasi-spherical molecules / J.A. Lambert // *Australian Journal of Chemistry*. – 1959. – V. 12. – P.109-113.
31. **McKinley, M.D.** Intermolecular potential-energy functions for pairs of simple polyatomic molecules / M.D. McKinley, T.M. Reed III // *Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 42. – I. 11. – P. 3891-3899.
32. **Петрик, Г.Г.** О прогнозировании значений критического объема молекулярных соединений на основе адекватного потенциала межмолекулярного взаимодействия / Г.Г.Петрик, З.Р.Гаджиева // *Международная конференция «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах»: Тезисы докладов, Махачкала (6-9 сентября 2000)*. – Махачкала: ИФ ДНЦ РАН. – 2000. – С. 296-297.
33. **Рид, Р.** Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд. – Л.: Изд-во Химия. Ленинградское отделение, 1971. – 701с.
34. **Филиппов, Л.П.** Подобие свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1978. – 255 с.
35. **Smirnov, B.M.** *Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems* / B.M. Smirnov. – М.: Institute for High Temperature of RAS, 2001. – 330p.
36. **Филиппов, Л.П.** Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П.Филиппов. – М.: Московский университет, 1988. – 252 с.
37. **Филиппов, Л.П.** Закон соответственных состояний / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1983. – 87 с.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ  
AlN и AlO В ПЛАЗМЕ ОТ РАСФОКУСИРОВКИ СДВОЕННЫХ  
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ  
ИХ НА ОКСИДИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ**

С.В. Проценко, Х. А. Р. Альдигауи, А.Р. Фадаиян, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин  
Белорусский государственный университет,  
Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4  
zajogin\_an@mail.ru

**Аннотация:** Изучено влияние расфокусировки излучения лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Показана возможность увеличения доли радикалов AlO и AlN в плазме при последовательном воздействии серии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень.

**Ключевые слова:** спектральный анализ, радикалы AlO и AlN, сдвоенные лазерные импульсы, лазерная абляция, процессы в плазме.

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. Импульсное лазерное напыление широко используется для формирования тонкопленочных структур и покрытий из самых различных материалов [1]. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке настолько многофакторны, что не удастся получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы [1]. Так в частности методу импульсного лазерного напыления присущи и некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель (0,1–1 мкм) при абляции мишеней [1]. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии (ЛАЭС) используется коллинеарная, или коаксиальная, конфигурация совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее распространена, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных импульсов при проведении анализа на месте и в оперативном режиме [2]. Первый импульс обеспечивает лазерную искровую плазму (ЛИП), которая фактически эквивалентна искре при моноимпульсной ЛАЭС, со сравнимым

абляционным факелом, составом, температурой, сравнимой плотностью электронов и скоростью затухания. Второй импульс, который обычно следует после некоторого времени задержки  $t_d$  (вплоть до 100 мкс), вызывает абляцию дополнительного материала и порождает двухимпульсную ЛИП с совершенно иными физическими свойствами. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкопороговому оптическому пробое воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенное расстояние.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров соединений алюминия, типа  $AlN$  и  $AlO$ , для использования в технологиях напыления тонких пленок. Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Источником возбуждения плазмы в спектрометре является двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM).

Динамика изменения образования радикалов  $AlN$  и  $AlO$  в плазме от расфокусировки исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии 25 сдвоенных лазерных импульсов на образцы алюминиевого сплава толщиной 1 мм от энергии их 52 и 60 мДж и изменения плотности мощности путем расфокусировки воздействующего излучения. Фокусное расстояние объектива 104 мм. Интервал между импульсами 10 мкс. Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с азотом воздуха радикала  $AlN$  изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с длинами волн 508,05 нм, 510,345 нм, 512,481 нм.

На рис. 1 а, б, в приведены примеры зависимости интенсивности полосы  $AlN$  (508,05 нм) в спектрах от расфокусировки. Обозначения образцов: 1 – чистый алюминий, 2 – алюминий, оксидированный в серной кислоте, 3 – алюминий, оксидированный в щавелевой кислоте.

Динамика образования радикала  $AlO$  изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах являются полосы с

длинами волн 484,21 и 464,82 нм.

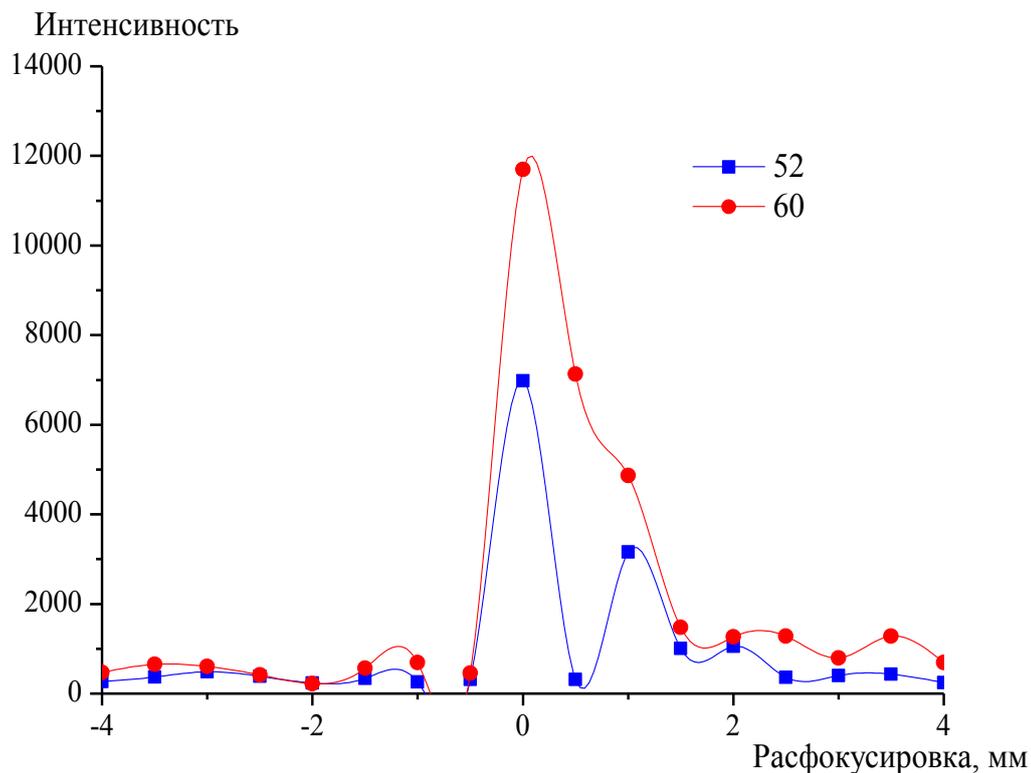


Рис. 1 а. Зависимость интенсивности полосы AlN (508,05 нм) в спектрах от расфокусировки. Образец – чистый алюминий.

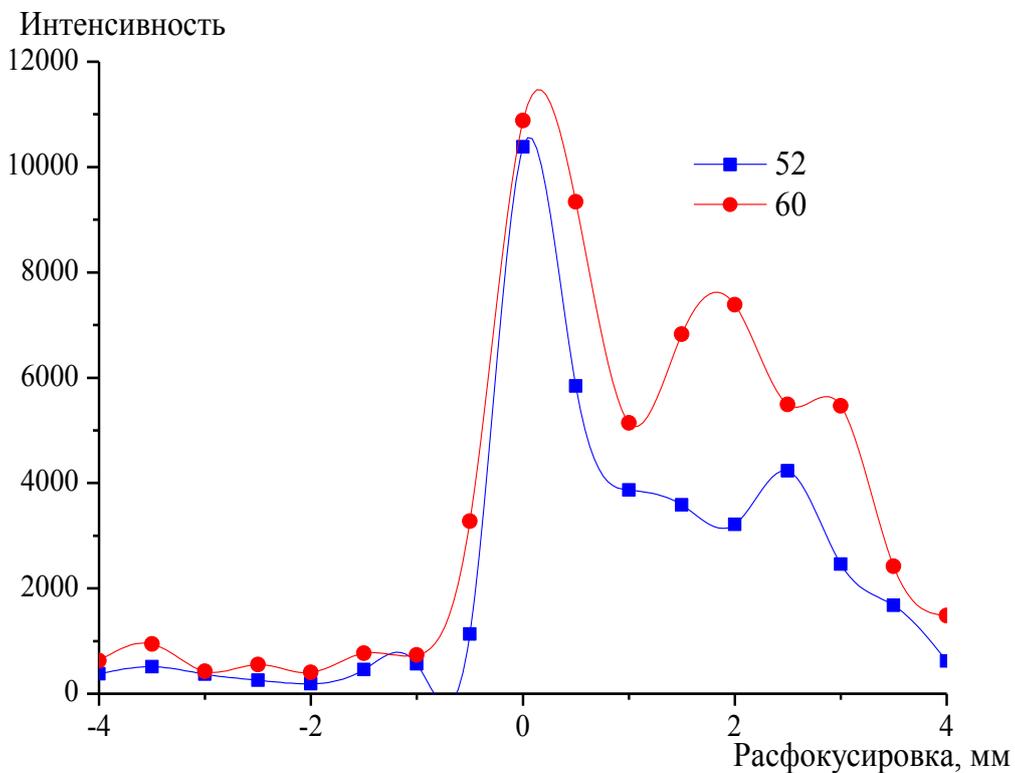


Рис. 1 б. Зависимость интенсивности полосы AlN (508,05 нм) в спектрах от расфокусировки. Образец – алюминий, оксидированный в серной кислоте.

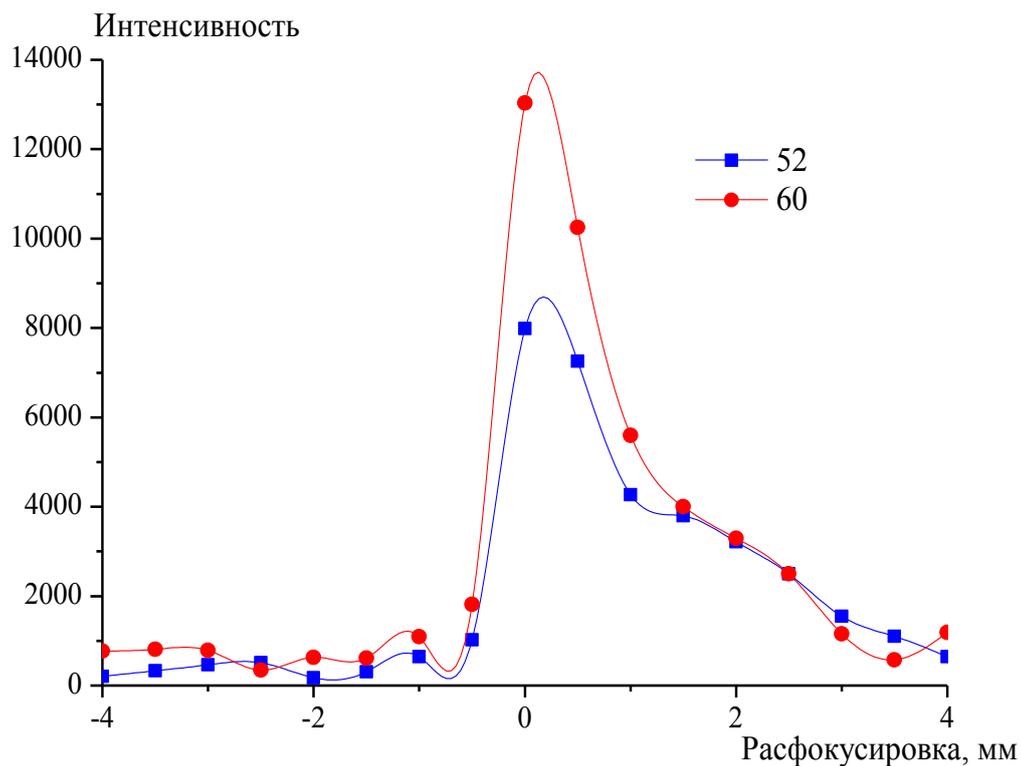


Рис. 1 в. Зависимость интенсивности полосы  $AlN$  (508,05 нм) в спектрах от расфокусировки. Образец – алюминий, оксидированный в щавелевой кислоте.

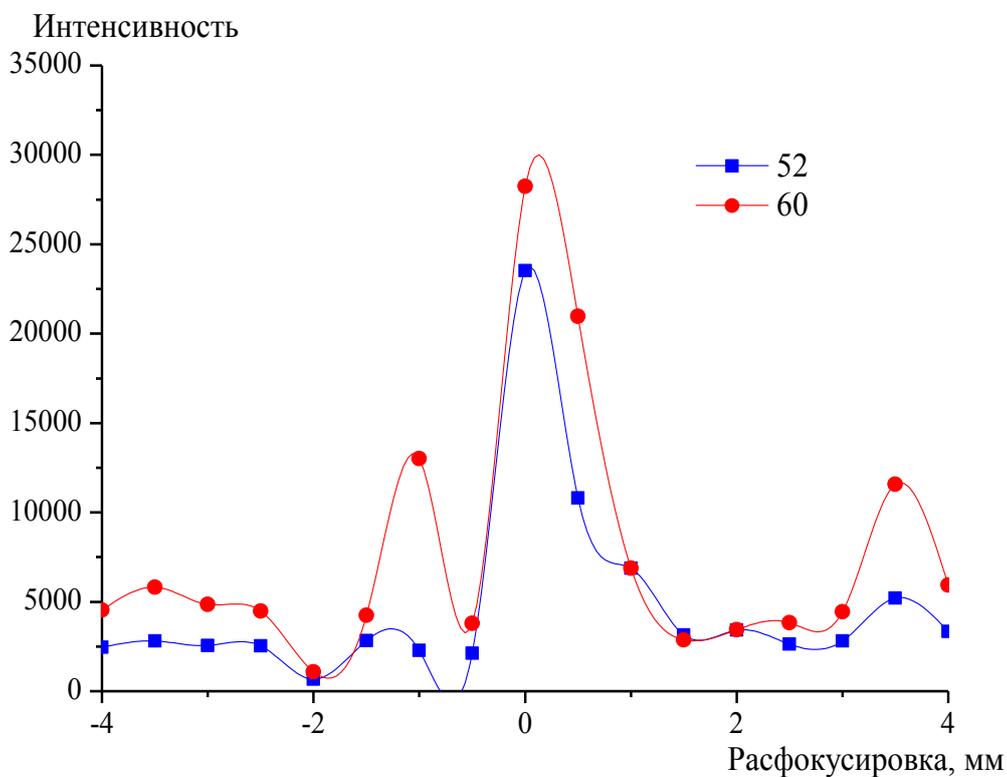


Рис. 2 а. Зависимость интенсивность полос  $AlO$  (484,22 нм) в спектрах от расфокусировки. Образец: чистый алюминий.

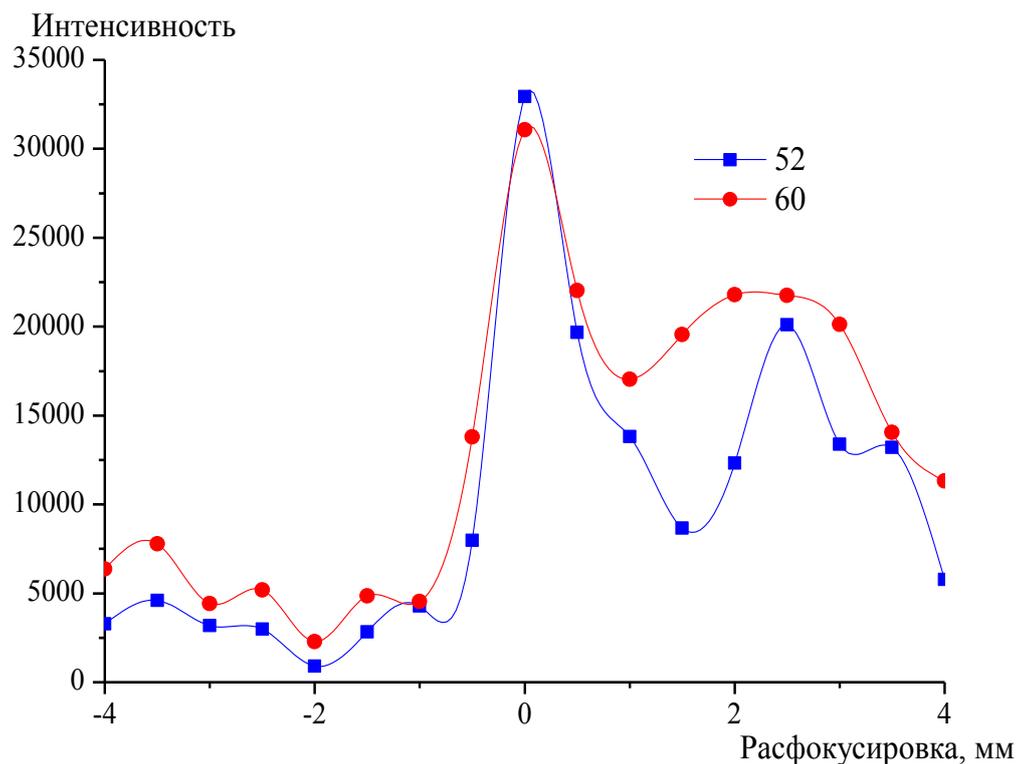


Рис. 2 б. Зависимость интенсивность полос  $AIO$  (484,22 нм) в спектрах от расфокусировки. Образец – алюминий, оксидированный в серной кислоте.

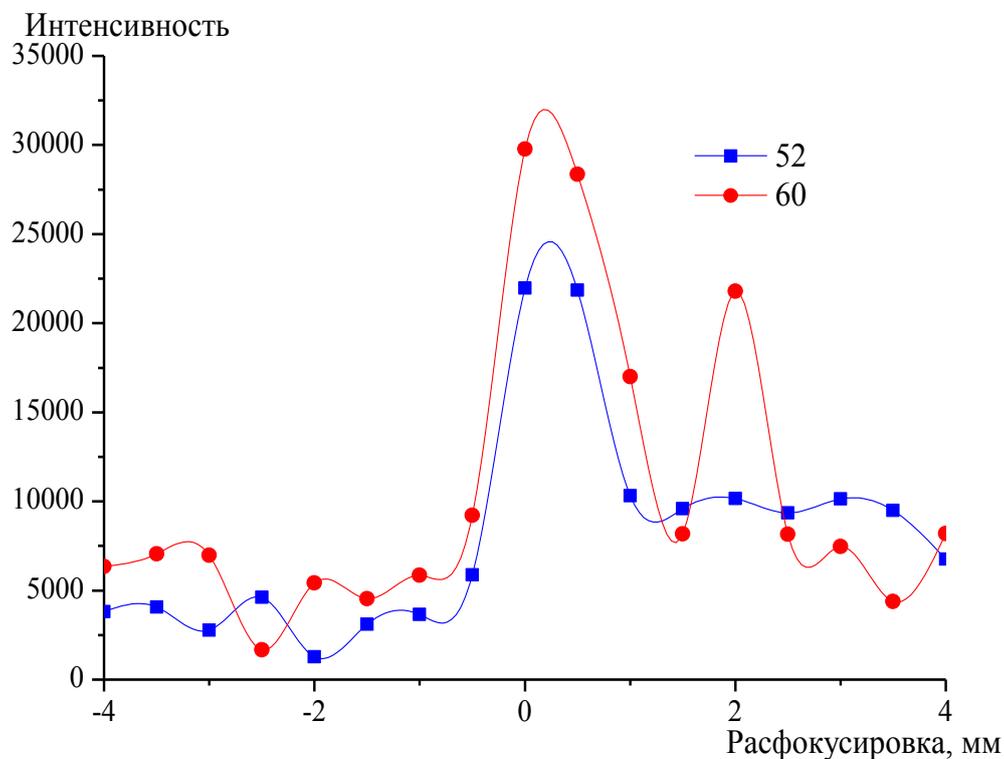


Рис. 2 в. Зависимость интенсивность полос  $AIO$  (484,22 нм) в спектрах от расфокусировки. Образец – алюминий, оксидированный в щавелевой кислоте.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности полос  $AlO$  (484,22 нм) в спектрах от расфокусировки. Обозначения образцов: 1 – чистый алюминий; 2 – алюминий, оксидированный в серной кислоте; 3 – алюминий, оксидированный в щавелевой кислоте.

Из полученных данных видно, что процесс образования радикалов  $AlN$  и  $AlO$  для чистого алюминия особенно заметен при фокусировке. Предварительная оксидировка поверхности алюминия расширяет возможность получения более или менее постоянного потока радикалов  $AlN$  и  $AlO$  путем расфокусировки. Особенно это заметно для поверхности оксидированной в серной кислоте. Заметные различия между скоростью нарастания потока радикалов при воздействии на оксидированные в различных кислотах поверхности алюминия можно объяснить тем, что покрытия, получаемые в сернокислотном электролите, достаточно толсты и пористы, в то время как получаемые в щавелевокислом электролите более тонкие и плотные [3].

Из приведенных результатов видно, что последовательное воздействие на мишень сериями сдвоенных лазерных импульсов с интервалом между ними 10 мкс и положительной расфокусировке излучения до 2 мм приводит к существенному увеличению поступления радикалов  $AlN$  и  $AlO$  в плазму при использовании оксидированного алюминия, что может быть использовано в практических работах.

### **Библиографический список:**

1. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики / А.Н. Жерихин. – М. ВИНТИ, 1990. – 107 с.
2. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
3. Инженерная гальванотехника в приборостроении / под ред. А.М. Гинберга. – М.: Машиностроение, 1977. – С. 261-270.

УДК 621.785:669.1.08.29

**СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ  
ИЗ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ Cu - Mo,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ И  
ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ**

Д.А. Романов, О.В. Олесюк, Е.А. Будовских, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов  
*Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, Новокузнецк, ул. Кирова, 42  
romanov\_da@physics.sibsiu.ru*

**Аннотация:** Выполнены исследования фазового и элементного состава, состояния дефектной субструктуры поверхностного слоя электротехнической меди марки М00, подвергнутой электровзрывному напылению композиционного покрытия системы Cu – Mo и последующему облучению высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. Выявлены режимы электронно-пучковой обработки, позволяющие формировать плотные поверхностные слои, обладающие субмикро- и нанокристаллической структурой на основе молибдена и меди.

**Ключевые слова:** электровзрывное напыление, электронно-пучковая обработка, псевдосплав, молибден, медь, структура.

## 1. Введение

Композиционные материалы системы молибден-медь обладают стойкостью к электрической эрозии на порядок более высокой по сравнению с контактной медью [1]. В настоящее время разработаны физические основы электровзрывного напыления (ЭВН) покрытий системы молибден-медь [2]. Перспективным направлением развития способов ЭВН композиционных материалов является модифицирование этих покрытий высокоинтенсивными электронными пучками [3]. Цель настоящей работы заключалась в модифицировании высокоинтенсивным электронным пучком электровзрывных композиционных покрытий из несмешивающихся компонентов системы Cu – Mo и изучении их структуры.

## 2. Материалы и методы исследования

ЭВН покрытий проводили на модернизированной электровзрывной установке ЭВУ 60/10М, которая описана в работе [2]. Она включает емкостный накопитель энергии и импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы электродов с размещенным на них проводником, разрядной камеры, локализирующей продукты взрыва и переходящей в сопло, по которому они истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через проводник тока большой плотности при разряде накопителя.

Покрyтия наносили на электрические контакты из электротехнической меди марки М00 с размерами 20×30×2 мм. Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую плотность мощности [4]. ЭВН проводили с использованием композиционного электрически взрываемого материала (КЭВМ) для нанесения покрытий, который в данной работе представлял собой двуслойную медную фольгу с заключенной в ней навеской порошка молибдена. Поглощаемая плотность мощности при напылении составляла 4,1 ГВт/м<sup>2</sup>, диаметр молибденового сопла – 20 мм, расстояние образца от среза сопла – 20 мм. Массы фольги и порошковой навески составляли 238 и 272 мг.

Модификацию электрических контактов из электротехнической меди, подвергнутых электровзрывному напылению, осуществляли высокоинтенсивным электронным пучком, позволяющим плавить поверхностный слой с последующим высокоскоростным охлаждением за счет отвода тепла в объем материала. Использовали установку «СОЛО», разработанную и созданную в Институте сильноточной электроники СО РАН [5]. Режимы электронно-пучковой обработки (ЭПО) представлены в Таблице 1. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50.

Таблица 1. Режимы ЭПО.

№ режима	Параметры ЭПО		
	$E_s, Дж/см^2$	$t, мкс$	$N, имп.$
1	45	100	10
2	50	100	10
3	55	100	10
4	60	100	10
5	60	200	20

### 3. Результаты и обсуждение

Исследования поверхности облучения, осуществленные методами сканирующей электронной микроскопии, показали, что обработка образца электронным пучком (в указанном интервале параметров) приводит к кардинальным преобразованиям поверхности образца. В центральной части зоны воздействия пучка электронов (область, размеры которой увеличиваются от 10 мм при плотности энергии пучка электронов 45 Дж/см<sup>2</sup> до 18 мм при 60 Дж/см<sup>2</sup>) исчезают микрокапли, микрократеры

и микротрещины, описанные ранее в [2], рельеф поверхности выглаживается (см. рис. 1). Формируется поликристаллическая структура, средний размер зерен которой увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов от 10 мкм при 45 Дж/см<sup>2</sup> до 22 мкм при 50 Дж/см<sup>2</sup>. Увеличение плотности энергии пучка электронов до 60 Дж/см<sup>2</sup> (длительность импульса воздействия 100 мкс) сопровождается формированием поликристаллической структуры с высоким уровнем разноразмерности. Размер зерен изменяется в пределах от 3 до 40 мкм. Мелкие зерна группируются в области. Следовательно, при данном режиме облучения в поверхностном слое композиционного покрытия системы *Cu–Mo* реализуются условия, способствующие протеканию процесса динамической рекристаллизации [6–9]. Увеличение длительности воздействия пучка электронов до 200 мкс при этой же плотности энергии пучка электронов приводит к формированию более однородной зеренной структуры (размер зерен изменяется в пределах от 10 до 20 мкм).

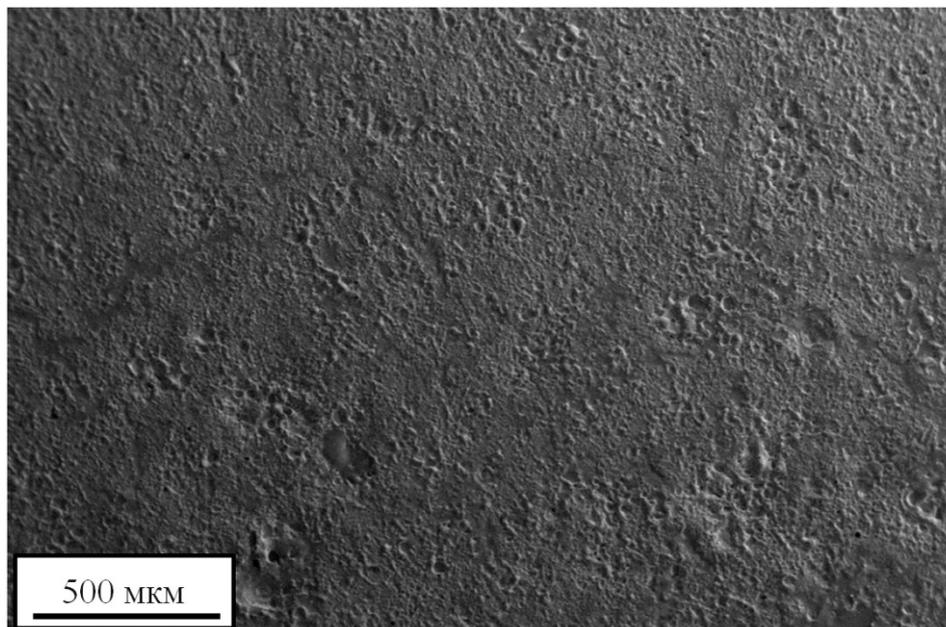


Рис. 1. Морфология поверхности электровзрывного композиционного покрытия системы *Cu–Mo*, модифицированного высокоинтенсивным электронным пучком. Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

В объеме зерен, независимо от плотности энергии пучка электронов, выявляется ячеистая структура, характерная для скоростной кристаллизации [10], размер которой изменяется в пределах 0,25...0,5 мкм (см. рис. 2).

За пределами центральной зоны образца наблюдается структура, характеризующаяся различной степенью модификации поверхностного слоя. Поверхность сглаживается, по сравнению с образцом после ЭВН,

однако присутствуют микротрещины и микрократеры.

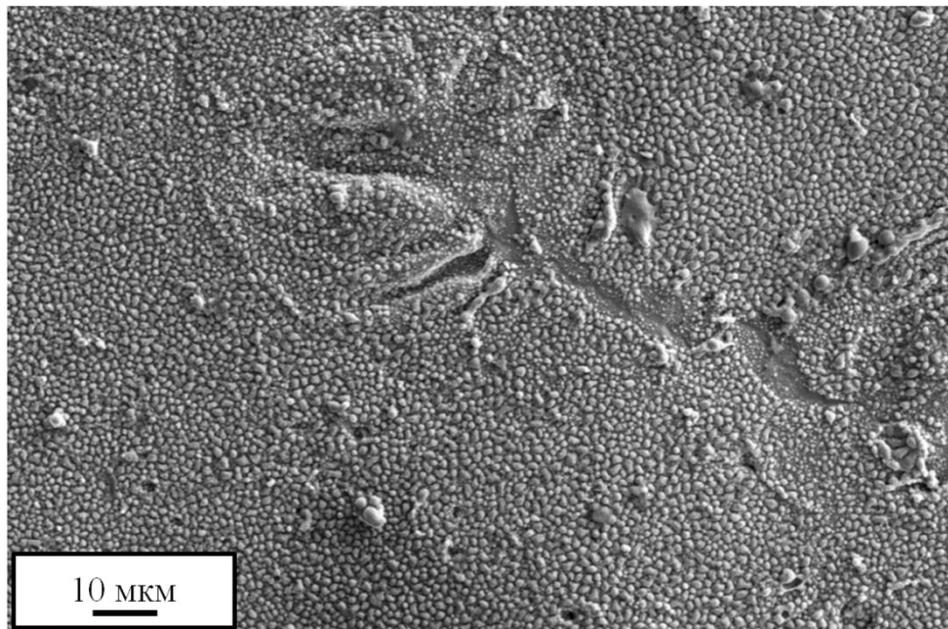


Рис. 2. Ячеистая структура поверхности электровзрывного композиционного покрытия системы  $Cu-Mo$ , модифицированного высокоинтенсивным электронным пучком. Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.

Соответственно эволюции морфологии поверхности облучения изменяется и элементный состав поверхностного слоя. В центральной зоне фиксируется однородное композиционное покрытие, содержащее молибден и медь в количестве 70 и 30 ат. %. На границе центральной зоны и за ее пределами области, обогащенные молибденом или мелью, сохраняются.

Таким образом, выполнены исследования фазового и элементного состава, состояния дефектной субструктуры поверхностного слоя электротехнической меди марки М00, подвергнутого ЭВН композиционного покрытия системы  $Cu-Mo$  и последующему облучению высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия. Выявлены режимы ЭПО, позволяющие формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикро- и нанокристаллической многофазной структурой.

ЭПО поверхности электровзрывного напыления сопровождается, как отмечалось выше, выглаживанием поверхности модификации. В свою очередь это приводит к выравниванию толщины модифицированного слоя (см. рис. 3). Как следует из анализа изображения структуры поперечного шлифа, толщина модифицированного слоя после ЭПО изменяется в пределах от 30 до 50 мкм и незначительно уменьшается с ростом плотности энергии пучка электронов. Плавление модифицированного слоя

электронным пучком приводит к устранению дефектов, обусловленных попаданием в расплав частиц порошка молибдена и осколков медной фольги: в модифицированном электронным пучком слое электровзрывного напыления микропоры и микротрещины практически не выявляются (см. рис. 3 и рис. 4 а).

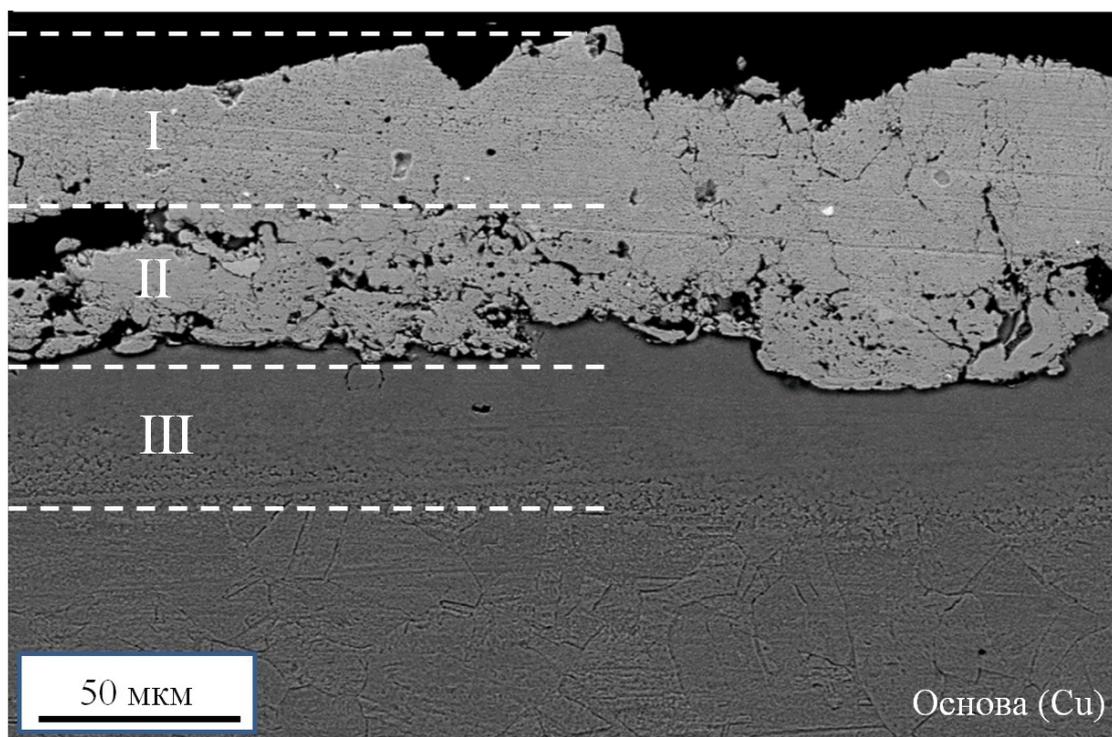


Рис. 3. Морфология поперечного сечения медного электрического контакта, подвергнутого ЭВН композиционного покрытия системы  $Cu-Mo$  и последующей обработке электронным пучком. I – слой ЭВН и последующей ЭПО, II – слой ЭВН, III – слой термического влияния. Сканирующая электронная микроскопия в обратно отраженных электронах.

ЭПО, сопровождающаяся плавлением слоя электровзрывного напыления, приводит к формированию композиционной дисперсно-упрочненной структуры по всему сечению модифицируемого слоя (см. рис. 4, а). Размеры включений меди изменяются в пределах от 0,1 до 0,2  $\mu m$ . В случае ЭВН размеры включений меди изменяются в пределах от 0,1 до 2  $\mu m$ .

Электронно-пучковая обработка, сопровождающаяся плавлением напыленного слоя, способствует его гомогенизации. Это подтверждается как структурными исследованиями поперечного шлифа (не удалось обнаружить осколки медной фольги в объеме напыленного слоя), так и результатами анализа элементного состава.

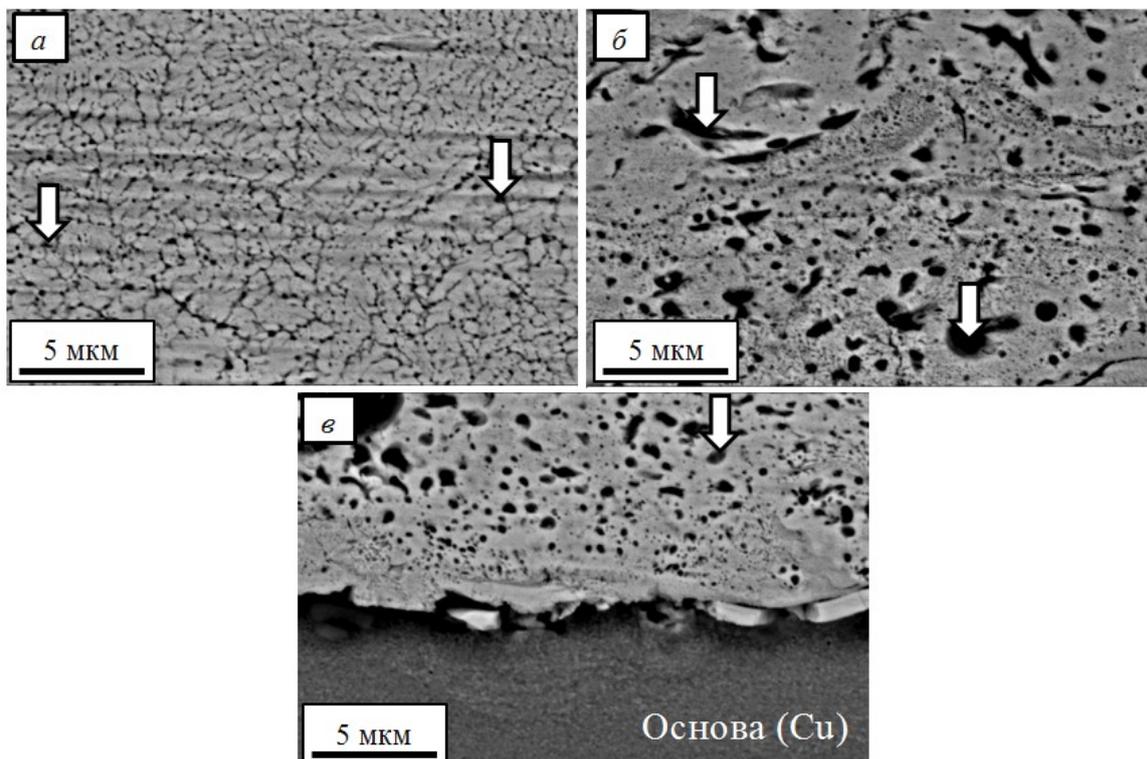


Рис. 4. Структура поперечного сечения медного электрического контакта, подвергнутого ЭВН композиционного покрытия системы  $Cu-Mo$  и последующей обработке электронным пучком. *a* – слой ЭВН и последующей ЭПО, *б* – слой ЭВН, *в* – особенности на границе электровзрывного покрытия с основой. Сканирующая электронная микроскопия в обратно отраженных электронах.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что ЭПО слоя ЭВН медных электрических контактов, осуществляемая в режиме плавления, приводит к формированию структурно и концентрационно однородного поверхностного слоя.

#### 4. Выводы

Впервые проведено модифицирование высокоинтенсивным электронным пучком электровзрывных композиционных покрытий из несмешивающихся компонентов системы  $Cu-Mo$ . Выполнены исследования фазового и элементного состава, состояния дефектной субструктуры поверхностного слоя электротехнической меди марки М00, подвергнутого электровзрывному напылению композиционного покрытия системы  $Cu-Mo$  и последующему облучению высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия. Выявлены режимы электронно-пучковой обработки, позволяющие формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикро- и нанокристаллической структурой на основе молибдена и меди. Выполненные исследования

показывают, что электронно-пучковая обработка слоя электровзрывного напыления электротехнической меди марки М00, осуществляемая в режиме плавления, приводит к формированию структурно и концентрационно однородного поверхностного слоя.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12009 офн\_м и госзадания Минобрнауки № 2.4807.2011.*

### **Библиографический список:**

1. **Анисимов, А.Г.** Исследование возможности электроимпульсного спекания порошковых наноструктурных композитов / А.Г. Анисимов, В.И. Мали // Физика горения и взрыва. – 2010. – № 2. – С. 135-139.
2. **Романов, Д.А.** Электровзрывное напыление электроэрозионностойких покрытий: формирование структуры, фазового состава и свойств электроэрозионностойких покрытий методом электровзрывного напыления / Д.А. Романов, Е.А. Будовских, В.Е. Громов. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 170 с.
3. **Rotshtein, V.** Laser processing for surface modification by remelting and alloying of metallic systems / V. Rotshtein, Yu. Ivanov, A. Markov. In book: Materials surface processing by directed energy techniques / Edited by Y. Pauleau. – Kidlington, Oxford, London: Elsevier, 2006. – Ch. 6. – P. 205-240.
4. **Багаутдинов, А.Я.** Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк: СибГИУ, 2007. – 301 с.
5. **Иванов, Ю.Ф.** Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения / Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль. В кн.: Структура и свойства перспективных металлических материалов / под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2007. – Гл. 13. – С. 345-382.
6. **Горелик, С.С.** Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
7. Рекристаллизация металлических материалов / под ред. Ф. Хесснер. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
8. **Лариков, Л.Н.** Механизм рекристаллизации деформированных металлов / Л.Н. Лариков, Е.Э. Засимчук // В кн.: Изучение дефектов кристаллического строения металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1966. – С. 70-84.
9. **Лариков, Л.Н.** Отдых, полигонизация, рекристаллизация и рост зерен / Л.Н. Лариков // В кн.: Физические основы прочности и пластичности металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – С. 255–322.
10. **Глезер, А.М.** Наноматериалы: структура, свойства, применение / А.М. Глезер., В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Ю.П. Шаркеев. – Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2010. – 423 с.

УДК 621.9

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗРЫВА ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ РАБОЧИХ ОРГАНОВ ПОЧВООБРАБАТЫВАЮЩИХ МАШИН**

В.В. Семашко, Л.В. Судник, А.Ф. Ильющенко

*Научно-исследовательский институт импульсных процессов*

*с опытным производством*

*Республика Беларусь, 220005, Минск, ул. Платонова, 41*

*lab414@mail.ru*

**Аннотация:** Проведены исследования и определены технологические приемы, сочетающие использование энергии взрывчатых веществ и традиционных методов обработки поверхностей (закалка и отпуск) для повышения эксплуатационных параметров сельскохозяйственных машин.

**Ключевые слова:** *износостойкость, прочность, ударная вязкость, твердость, триботехническая поверхность, микроструктура, слоистый материал, высокоэнергетическое нагружение, ударная волна высокой интенсивности.*

Перспектива применения энергии взрывчатых веществ при обработке металлов связана в основном с двумя процессами: упрочнением поверхностей ударными волнами высокой интенсивности и получением слоистых материалов для замены традиционно используемых сталей и технологий. Несмотря на многочисленные исследования в данной области, вопросы повышения работоспособности конкретных деталей почвообрабатывающих машин не имеют удовлетворительного решения и являются проблемой, имеющей научно-техническое значение. В связи с этим задача, решаемая в рамках проведенных исследований - повышение износостойкости и прочности рабочих органов почвообрабатывающих машин, является актуальной и своевременной.

Материал исследований: сталь 60ПП, композиционный материал (КМ), состоящий из слоев сталь 70-сталь 0,8кп-сталь 70 (получен сваркой взрывом). Образцы из стали 60 ПП и КМ подвергали закалке и низкому отпуску; образцы КМ закалке (охлаждение в масле); закалке и высокому отпуску. Исследовалась микроструктура образцов на световом микроскопе «MeF-3» фирмы «Reichert» (Австрия). Для определения динамических свойств упрочненных образцов (сталь 60 ПП и КМ) использовался метод ударного нагружения надрезанных образцов в условиях изгиба. Испытания проводились на копре маятниковом ИО5003 при нормальной ( $20 \pm 10^\circ\text{C}$ ) температуре и в соответствии с требованиями ГОСТ 9454-78. Испытания на абразивное изнашивание проводились на машине ИМ-01, согласно ГОСТ 23.208-79.

Анализ работы сменных деталей сельхоз машин: дисков дискаторов и луцильников, копачей кормауборочных комбайнов, полевых досок, долот и др. показал, что они находятся в условиях ударно-абразивного

изнашивания и испытывают давления на триботехнические поверхности до  $1,0...1,2 \text{ кг/см}^2$  ( $0,1 \text{ МПа}$ ), а также ударные нагрузки до  $2000-2300 \text{ кг}$ . Детали перемещаются в абразивной среде со скоростью до  $4 \text{ м/с}$ . Для обеспечения деталям высоких показателей надежности, долговечности и абразивной износостойкости, исходя из критериев работоспособности, необходимо в процессе их упрочнения достичь: прочности не менее  $2000 \text{ МПа}$ , твердости не ниже  $58...62 \text{ HRC}$ , ударной вязкости не менее  $1 \text{ МДж/м}^2$ , коэффициента абразивной износостойкости  $3-3,5$  [1-3].

Для упрочнения металлов взрывом обычно используются две схемы: ударными волнами от контактных зарядов различных взрывчатых веществ (см. рис. 1) и ударными волнами, вызванными соударениями метаемой пластины с поверхностью упрочняемого металла (см. рис. 2). При этом в зависимости от способа инициирования заряда различают: упрочнение плоской ударной волной (см. рис. 1 а), когда основной заряд возбуждается с помощью генератора плоской волны и упрочнение бегущей ударной волной (см. рис. 1 б).

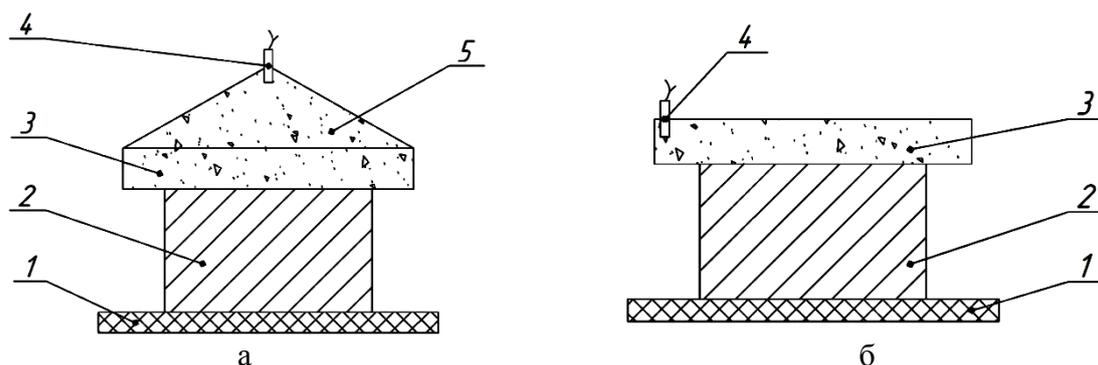


Рис. 1. Контактная схема упрочнения: а) плоской ударной волной, б) бегущей ударной волной; 1 – основание, 2 – упрочняемая заготовка, 3 – заряд взрывчатого вещества, 4 – электродетонатор, 5 – генератор линейного фронта детонации.

При упрочнении ударной волной от контактного заряда взрывчатое вещество 3 укладывается непосредственно на упрочняемую поверхность заготовки 2. Заготовка укладывается на основание 1. Иницирование заряда осуществляется посредством электродетонатора 4.

При упрочнении металла заготовки ударными волнами, вызванными соударением метаемой пластины с поверхности упрочняемого металла, заряд взрывчатого вещества формовали на метаемом стальном пуансоне, который устанавливали над упрочняемой поверхностью на специальных зазорных элементах [4].

Микроструктура слоев сталь 70 КМ непосредственно после сварки взрывом представляла собой зернистый перлит с небольшой долей пластинчатого перлита. Средняя микротвердость –  $200 \text{ кгс/мм}^2$  ( $200 \text{ НВ}$ ).

Характерные волнообразные границы сварки не обнаруживали несплошностей и расслоений. Микротвердость на границах перехода сталь 70-сталь 08кп со стороны слоя сталь 08кп составила  $210 \text{ кгс/мм}^2$  ( $210 \text{ НВ}$ ). Микроструктура среднего слоя сталь 08кп – феррит, перлит, цементит. Микротвердость  $130 \text{ кгс/мм}^2$  ( $130 \text{ НВ}$ ).

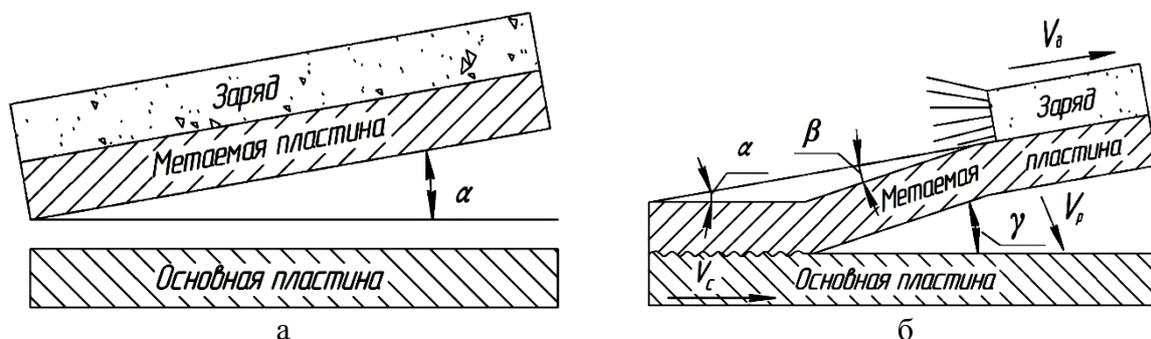


Рис. 2. Угловая схема сварки взрывом: а – конфигурация до начала упрочнения (сварки взрывом), б – конфигурация во время упрочнения (сварки взрывом).

После закалки на воду (испытание зоны сварки на термоудар) расслоений и микротрещин не обнаружено. Микроструктура слоя из стали 70 после закалки со стороны края поверхности на глубину  $0,3 \text{ мм}$  представляла собой крупноугольчатый мартенсит со средней микротвердостью  $700 \text{ кгс/мм}^2$  ( $60 \text{ HRC}$ ); ближе к зоне сварки в зоне интенсивной деформации мелкоугольчатый мартенсит со средней микротвердостью  $580 \text{ кгс/мм}^2$  ( $55 \text{ HRC}$ ). С другой стороны микроструктура слоя из стали 70 – мелкоугольчатый мартенсит со средней микротвердостью  $580 \text{ кгс/мм}^2$  ( $55 \text{ HRC}$ ). Твердость по Роквеллу слоя из стали 70 со стороны большей амплитуды волны составляет  $62 \text{ HRC}$ , с противоположной стороны –  $60 \text{ HRC}$ . У границ сварки наблюдаются переходные разупрочненные зоны со стороны стали 70 незначительные, со стороны стали 08кп значительные, глубиной  $0,3-0,5 \text{ мм}$  с более крупным зерном  $0,05 \text{ мм}$  по сравнению с сердцевиной слоя из 08кп  $0,03 \text{ мм}$ . Средняя микротвердость на границах перехода 70 – 08кп со стороны слоя из стали 08кп –  $140 \text{ кгс/мм}^2$  ( $140 \text{ НВ}$ ). Микроструктура стали 08кп прежняя – феррит, перлит, цементит. Средняя микротвердость –  $150 \text{ кгс/мм}^2$  ( $150 \text{ НВ}$ ).

После сварки и закалки в масле микроструктура слоя из стали 70 в зоне сварки со сталью 08кп у края поверхности на глубину  $0,8 \text{ мм}$  представляет собой среднеугольчатый мартенсит со средней микротвердостью  $750 \text{ кгс/мм}^2$  ( $61 \text{ HRC}$ ); ближе к зоне сварки мелкоугольчатый мартенсит со средней микротвердостью  $580 \text{ кгс/мм}^2$  ( $55 \text{ HRC}$ ). С другой стороны микроструктура слоя из стали 70 –

мелкоигольчатый мартенсит со средней микротвердостью  $580 \text{ кгс/мм}^2$  ( $55 \text{ HRC}$ ).

Твердость по Роквеллу слоя из стали 70 со стороны большей амплитуды волны составляет  $63 \text{ HRC}$ , с противоположной стороны –  $62 \text{ HRC}$ . У границ сварки наблюдаются переходные разупрочненные зоны со стороны стали 70 незначительные, со стороны стали 08кп глубиной до  $0,3 \text{ мм}$  со средним размером зерна  $0,04 \text{ мм}$  при среднем размере зерна 08кп  $0,03 \text{ мм}$ .

Распределение микротвердости в КМ сталь 70 ( $2,5 \text{ мм}$ ) – сталь 08кп ( $3,0 \text{ мм}$ ) – сталь 70 ( $2,5 \text{ мм}$ ) после различных режимов термообработки представлена на рис. 3.

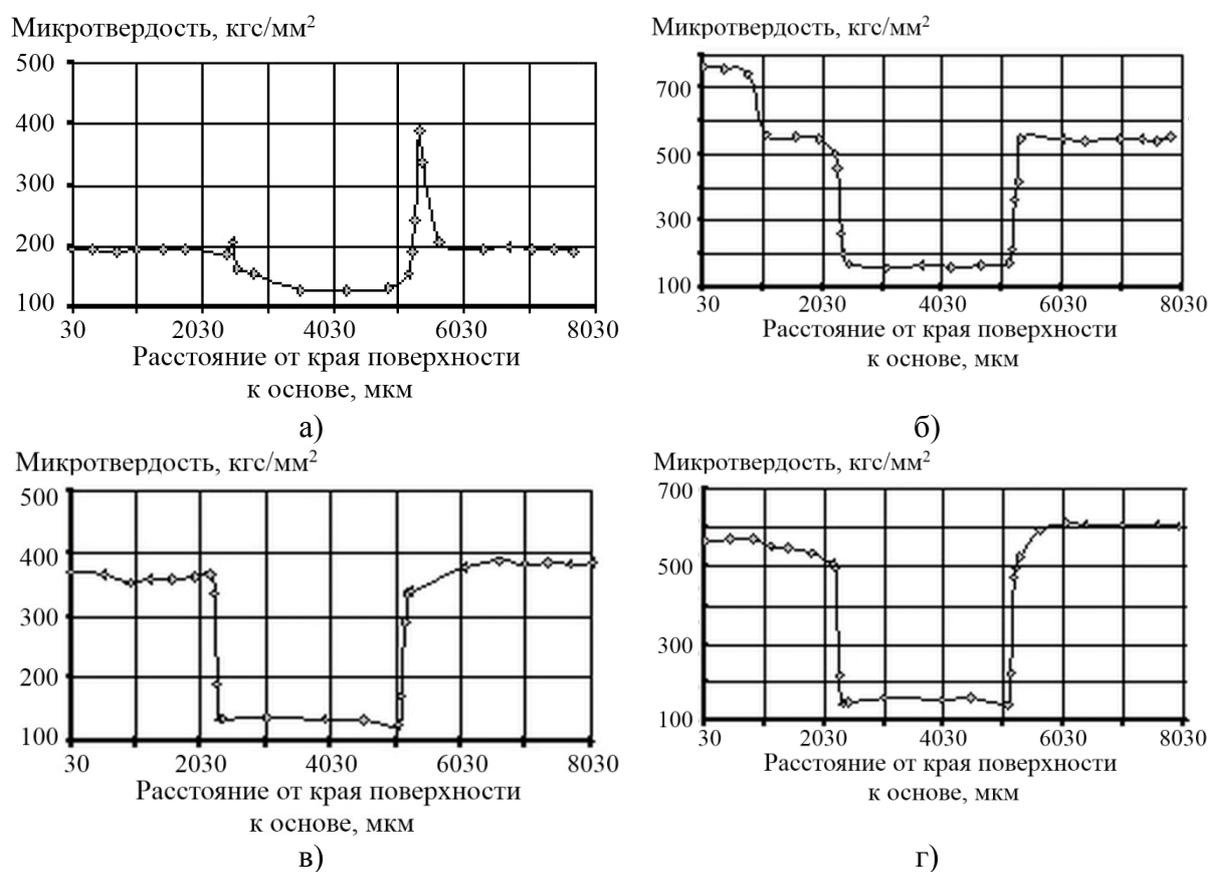


Рис. 3. Распределение микротвердости в КМ сталь 70 ( $2,5 \text{ мм}$ ) – сталь 08кп ( $3,0 \text{ мм}$ ) – сталь 70 ( $2,5 \text{ мм}$ ): а) после сварки взрывом без термообработки, б) после сварки и закалки (нагрев  $820^\circ\text{C}$ , охлаждение на масло), в) после сварки и закалки с высоким отпуском, г) после сварки и закалки с низким отпуском  $220^\circ\text{C}$  ( $1,5 \text{ час}$ ).

Средняя микротвердость на границах перехода сталь 70– сталь 08кп со стороны слоя сталь 08 кп –  $150 \text{ кгс/мм}^2$  ( $150 \text{ HB}$ ). Микроструктура сердцевины стали 08кп – феррит, сорбитообразный перлит. Средняя микротвердость –  $160 \text{ кгс/мм}^2$  ( $160 \text{ HB}$ ). После закалки с высоким отпуском

микроструктура слоев из стали 70 представляет собой мелкоигльчатый мартенсит со средней микротвердостью  $380 \text{ кгс/мм}^2$  (39 HRC). Твердость по Роквеллу слоев из стали 70 составляет 41–43 HRC. У границ сварки наблюдаются переходные разупрочненные зоны со стороны стали 70 незначительные, со стороны стали 08 кп глубиной до 0,4 мм со средним размером зерна 0,04 мм при среднем размере зерна сталь 08кп 0,03 мм. Средняя микротвердость на границах перехода сталь 70 – сталь 08 кп со стороны слоя сталь 08 кп –  $130 \text{ кгс/мм}^2$  (130 HB). Микроструктура стали 08кп – феррит, сорбитообразный перлит. Микротвердость –  $140 \text{ кгс/мм}^2$  (140 HB).

После сварки, закалки и низкого отпуска микроструктура слоев из стали 70 представляет собой мелкоигльчатый мартенсит (см. рис. 4) со средней микротвердостью  $580 \text{ кгс/мм}^2$  (55 HRC). Твердость по Роквеллу слоев из стали 70 составляет 57–58 HRC.

У границ сварки наблюдаются переходные разупрочненные зоны со стороны стали 70 незначительные, со стороны стали 08 кп глубиной до 0,3 мм со средним размером зерна 0,04 мм при среднем размере зерна 08 кп 0,03 мм. Средняя микротвердость на границах перехода сталь 70 – сталь 08 кп со стороны слоя сталь 08 кп –  $145 \text{ кгс/мм}^2$  (145 HB). Микроструктура стали 08кп – феррит, перлит, цементит. Средняя микротвердость –  $155 \text{ кгс/мм}^2$  (155 HB).

В результате испытаний установлено, что закалки с низким отпуском при температуре  $200^\circ\text{C}$  изделие приобретает высокие показатели надежности. Поскольку средний пластичный слой в трехслойной заготовке обеспечивает достаточно высокую ударную вязкость композиционного материала и его оказалось возможным закалывать на предельную для этой стали твердость, не опасаясь хрупкого разрушения заготовки, как это случается с монолитной заготовкой из стали 70.

На рис. 5 представлена микроструктура опытного образца по схеме у краев поверхности с двух сторон и в сердцевине. Микроструктура опытного образца представляет собой мелкоигльчатый мартенсит с длиной игл от 0,5 до 1,5 мкм у краев поверхности и от 1 до 2 мкм в сердцевине. Микротвердость образца у краев поверхностей находится в диапазоне  $580\text{--}520 \text{ кгс/мм}^2$  (5700–5100 МПа), в сердцевине на расстоянии от края поверхности на глубину от 2 до 3,5 мм –  $500\text{--}510 \text{ кгс/мм}^2$  (4900–5000 МПа).

Результаты испытаний образцов на ударную вязкость (сталь 60ПП и КМ) приведены в Таблицах 1, 2.

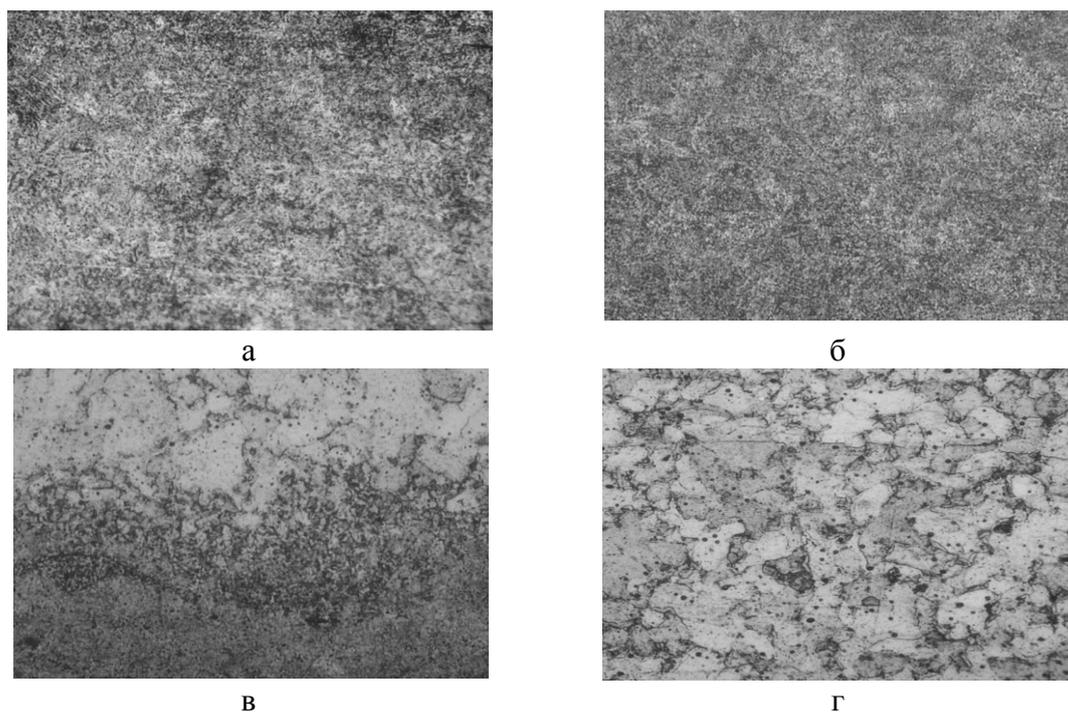


Рис. 4. Структура трехслойного материала сталь 70(2,5)-сталь 08кп(3,0)-сталь 70(2,5) после сварки и закалки с низким отпуском, x500: а) противоположные слои стали 70, б) сердцевина стали 70, в) зоны сварки сталь 70 – сталь 08кп, г) сердцевина стали 08кп.

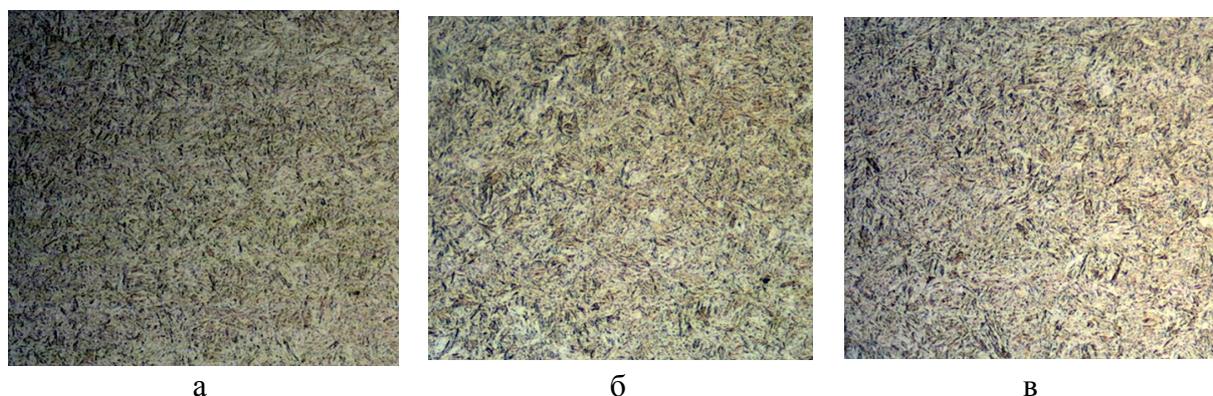


Рис. 5. Микроструктура (x 500) опытного образца, изготовленного из стали 60ПП после упрочнения импульсным закалочным охлаждением жидкостью и низкого отпуска (а – край поверхности, б – сердцевина, в – противоположный край поверхности).

Таблица 1. Результаты ударной вязкости образцов из стали 60ПП в зависимости от температуры и продолжительности отпуска (1,0ч).

Значения параметров	Температура отпуска ( $T_0$ ), K					
	430	450	470	490	510	520
Ударная вязкость КСУ, МДж/м <sup>2</sup>	0,25	0,30	0,45	0,70	1,30	1,50

Таблица 2. Результаты ударной вязкости образцов из КМ в зависимости от температуры и продолжительности отпуска (1 ч).

Значения параметров	Температура отпуска ( $T_0$ ), К					
	430	450	470	490	510	520
Ударная вязкость КСУ, МДж/м <sup>2</sup>	0,35	0,40	0,60	0,90	1,70	1,95

Из данных, приведенных в Таблицах 1, 2, следует, что при продолжительности отпуска 1 час в интервале температур 430–520К ударная вязкость образца из стали 60ПП изменяется от 0,25 до 1,5 МДж/м<sup>2</sup>, образца из КМ изменяется в пределах от 0,35 до 1,95. При температуре отпуска 410К значения ударной вязкости достигают нижнего допустимого их уровня необходимого для предотвращения деформаций и поломок деталей в эксплуатационных условиях.

Характеристикой абразивного изнашивания являлся коэффициент относительной износостойкости, определяемый по отношению скорости изнашивания эталонного образца из стали 45 в отожженном состоянии к скорости изнашивания исследуемого материала.

Для стали 60ПП, имеющей среднюю твердость поверхности 55 HRC он равен 251,81 мг/ч (эталон) / 84,3 мг/ч (сталь 60ПП) = 2,98, для КМ сталь 70-сталь 08кп-сталь 70, имеющей среднюю твердость поверхности 60 HRC он равен 251,81 мг/ч (эталон) / 55,52 мг/ч (КМ) = 4,53. Это свидетельствует о том, что применяя упрочнение стали путем ее закалки и отпуска на твердость до 60 HRC абразивная износостойкость его возрастает более, чем в четыре раза.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что применение метода высокоэнергетического импульсного нагружения в совокупности с термическим воздействием целесообразно для упрочнения рабочих органов сельскохозяйственных машин: дисков дискаторов и луцильников, отвалов, лемехов плугов и т.д.

Эффективность метода связана с возможностью выполнения поверхностного слоя из высокоуглеродистой стали, закалка которой приводит к повышению твердости и износостойкости, а слой сердцевины из пластичной (вязкой) стали придает изделию повышенную стойкость при ударных нагрузках. Кроме того сварка взрывом является высокопроизводительным и экономичным процессом, позволяющим получать соединения разнородных и разнотолщинных слоев.

Использование технологии импульсного закалочного охлаждения жидкостью для сталей пониженной прокаливаемости позволяет достичь наноструктурированности рабочей поверхности, что приводит к повышению износостойкости. При этом реализуемая структура является

слоистой состоящей из поверхностных слоев высокой твердости и пластичной сердцевины. Такая структура способствует повышению ударной вязкости материала. Применение стали 60ПП (закалка + отпуск) целесообразно использовать при изготовлении долот, полевых досок, грудь отвала, зубьев бороны, копачей кормоуборочных комбайнов.

### **Библиографический список:**

1. **Арзамасов Б.А., Макарова В.И., Мухин Г.Г.** и др. *Материаловедение: Учебник для вузов / Под общ. ред. Арзамасова Б.А., Мухина Г.Г..- М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана,2008.-648 с.*
2. **Тушинский Л.И.** Структурная теория конструкционной прочности материалов. Монография. Новосибирск: НГТУ, 2004. – 400с.
3. **Шило И. Н., Бетенья Г.Ф.** Повышение работоспособности деталей рабочих органов сельскохозяйственных машин / Министерство сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь, Белорусский государственный аграрный технический университет. – Минск: БГАТУ, 2010. – 320 с.
4. **Заявка на патент РБ № а 20130570, А 01В 15/00.** Рабочий орган почвообрабатывающих машин высокой износостойкости и прочности/ Семашко В.В., Ильющенко А.Ф. Заявитель ГНУ ИПМ, г. Минск. – 14 с.

УДК 532.6:537.534

## ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ Cu-Ge И Cu-Mn

И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов

*Кабардино-Балкарский государственный университет*

*360000, Нальчик, ул. Чернышевского, 173*

*kfome@kbsu.ru*

**Аннотация:** В приближении комбинированной модели Лэнгмюра - Маклина рассмотрены движущие силы поверхностной сегрегации в монокристаллических сплавах (111)Cu – 2 ат. % Ge и (100)Cu – 4 ат. % Mn. Модельные прогнозы сегрегации сопоставляются с температурной зависимостью состава поверхности, полученной методом ЭОС. Показано влияние вида применяемой изотермы Лэнгмюра - Маклина на точность прогнозирования.

**Ключевые слова:** монокристаллы Cu-Mn и Cu-Ge, оже-электронная спектроскопия, поверхностная сегрегация, энергия сегрегации, модель Лэнгмюра - Маклина.

Поверхностная сегрегация в многокомпонентных сплавах проявляется в отклонении состава границы раздела твердое тело – вакуум от его объемного значения. В микро- и нанoeлектронике медь часто модифицируют добавками металлов, улучшающими ее структуру и технологические свойства, поэтому изучение межфазной (в том, числе поверхностной) сегрегации в медных сплавах является актуальной задачей. В последнее время растет число работ, в которых отмечаются перспективы применения этого явления для создания на основе медной металлизации ультратонких функциональных слоев – диффузионных барьеров, адгезионно-активных и защитных пленок [1]. Направление и интенсивность перераспределения компонентов сплава в процессе термообработки могут изменяться, поэтому для технологических целей важно знать движущие силы и общую энергию сегрегации. Вместе с тем, количественный анализ теоретических прогнозов сегрегации в литературе встречается относительно редко, а применительно к сплавам Cu-Mn и Cu-Ge практически отсутствует [2]. Дополнительной трудностью модельных расчетов является то обстоятельство, что экспериментальные методы анализа поверхности, как правило, дают эффективные значения концентрации, усредненные по нескольким приповерхностным атомным слоям, в то время в большинстве теоретических подходов рассматривается обогащение только одного внешнего монослоя.

Целью настоящей работы являлся анализ в рамках модели Лэнгмюра – Маклина движущих сил сегрегации в сплавах Cu-Mn и Cu-Ge. Дополнительная цель состояла в улучшении прогнозных характеристик комбинированной модели Маклина путем включения в нее элементов

других известных подходов. Предметом анализа стали экспериментальные данные по составу поверхности монокристаллов  $(111)Cu-2 \text{ ат. \% } Ge$  и  $(100)Cu-4 \text{ ат. \% } Mn$ , полученные в процессе нагрева методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) [3,4] и пересчитанные для внешнего монослоя.

В более ранних экспериментальных исследованиях установлено, что в сплавах  $Cu-Mn$  поверхностно-активным компонентом является  $Mn$  [2]. В отсутствие кислорода и других загрязнений на поверхности грани  $(100)$  обогащение внешних атомных слоев марганцем приводит к формированию упорядоченной поверхностной фазы замещающего типа  $c(2 \times 2)$ , в которой на долю  $Mn$  приходится 0,5 монослоя (МС) [5]. В сплавах  $Cu-Ge$  при термообработке межфазные границы обогащаются германием [6]. Когда объемное содержание  $Ge$  в сплаве лежит в пределах 6...10 ат. % ( $\alpha$ -фаза) на поверхности атомно-чистой плотноупакованной грани  $(111)$  в результате сегрегации формируется двумерная фаза  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , в которой  $Ge$  занимает замещающие положения с покрытием  $\sim 1/3$  часть МС [6].

Поверхностную сегрегацию в монокристаллических твердых растворах на основе меди с 4 ат. %  $Mn$  и 2 ат. %  $Ge$  в объеме образцов изучали в сверхвысоком вакууме на электронном спектрометре, совмещенном с дифрактометром медленных электронов. Эффективную концентрацию добавки определяли с помощью низкоэнергетических оже-электронов ( $M_{2,3}M_4M_4 60 \text{ эВ } Cu$ ,  $L_{VV} 40 \text{ эВ } Mn$  и  $L_{VV} 23 \text{ эВ } Ge$ ), так как они несут информацию о наиболее тонком приповерхностном слое. В области энергий 23...60 эВ средняя глубина выхода электронов  $\lambda$  составляет  $\sim 0,4 \text{ нм}$ , что с учетом межплоскостных расстояний  $d$  на гранях  $(100)$  и  $(111)$  медного ГЦК-кристалла соответствует примерно 2 МС. Оже-спектры регистрировали как функцию температуры отжига в диапазоне  $T = 300...875K$  при ступенчатом нагреве и охлаждении в условиях, когда амплитуды оже-пиков приблизились к установившимся значениям. Влияние сегрегации на атомную структуру поверхности контролировали методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Более подробно методика эксперимента описана в работах [3,4,6].

Температурные профили сегрегации, построенные по результатам обработки оже-пиков  $Cu$ ,  $Mn$  и  $Ge$ , представлены на рис. 1 а, б (кривые 1). Отметим, что эти графики соответствуют поверхностной концентрации германия ( $x_{Ge}^s$ ) и марганца ( $x_{Mn}^s$ ), усредненной по двум внешним атомным слоям. На рис. 1 видно, что на профилях выделяются два участка с различным характером сегрегации. При нагреве в области I поверхность образцов обогащается атомами добавки, причем сегрегация  $Ge$ , по

сравнению с  $Mn$ , идет с большей скоростью. Так,  $x_{Ge}^s$  достигает максимума  $\sim 0,13$  (в ат. долях) вблизи  $570K$ , в то время как  $x_{Mn}^s$  стремится к насыщению ( $\sim 0,2$ ) при  $T \sim 675K$ . В области II с ростом температуры поверхностная концентрация добавки медленно снижается. В отдельных экспериментах было установлено, что в этой области, в отличие от области I, данные воспроизводятся (в пределах ошибки измерений) как при нагревании, так и при охлаждении образцов. Очевидно, повышенные температуры и более высокая диффузионная подвижность атомов добавки в области II способствуют быстрому достижению равновесия (равновесная сегрегация).

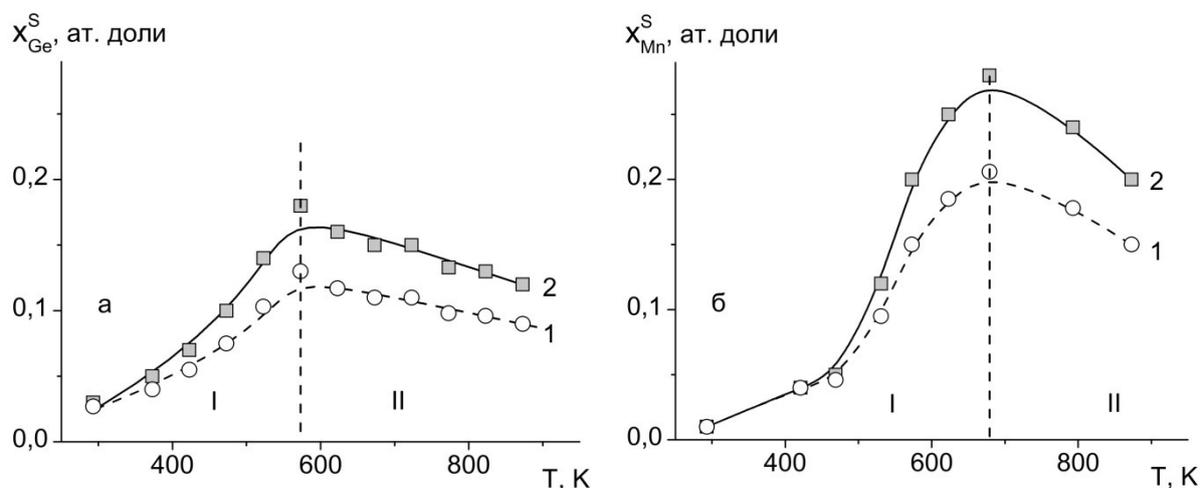


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации добавки на поверхности сплавов  $(111)Cu-2$  ат. %  $Ge$  и  $(100)Cu-4$  ат. %  $Mn$  (б): 1 – эксперимент, 2 – расчет для 1-го монослоя. I – неравновесное состояние, II – равновесное состояние поверхности.

После отжига и охлаждения сплава  $(111)Cu-2$  ат. %  $Ge$  на его поверхности обнаружены признаки структурного упорядочения - слабые добавочные рефлексы на картинах ДМЭ, соответствующие сверхструктуре  $(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-Ge$ . По-видимому, дробные рефлексы обусловлены редкими доменами новой поверхностной фазы, так как избыточных атомов  $Ge$  в поверхностном слое недостаточно для формирования сплошного покрытия ( $x_{Ge}^s < 1/3$  МС). В то же время, поверхность сплава  $(100)Cu-4$  ат. %  $Mn$ , несмотря на существенное обогащение марганцем, остается нереконструированной.

Известные подходы для оценки состава внешнего монослоя основаны на экспоненциальном затухании полезного сигнала с глубиной выхода оже-электронов [2]. В этих моделях, кроме  $\lambda$ , требуется дополнительная информация о межплоскостных расстояниях  $d_{(hkl)}$  ( $d_{(111)} = 0,21$  нм,  $d_{(100)} = 0,18$  нм), толщине обогащенного слоя, а также

сведения о распределении компонентов по глубине приповерхностной области, которые, как правило, отсутствуют. В этом случае обычно полагают экспоненциальное падение с глубиной концентрации сегреганта, что для твердых растворов на основе меди согласуется с экспериментом [2]. Кроме того, толщина обогащенного слоя в медных сплавах, согласно оценкам работы [7], составляет примерно 4 МС. Тогда в качестве граничного условия для экспоненциального профиля разумно задать избыток в последнем ( $n$ -ом) обогащенном слое равным 5% избытка на первом. Исходя из этих предположений концентрацию в  $i$ -ом слое можно представить в виде:  $x^i = x^b + \Delta x^s \cdot e^{-(i-1)\ln(20)/(n-1)}$ , где  $n$  – количество приповерхностных слоев, в которых есть избыток добавки,  $x^b$  – объемная концентрация добавки,  $\Delta x^s$  – избыток добавки в 1-ом (внешнем) слое относительно объема. Учитывая, что в нашем случае  $\lambda \approx 2d$ , и пренебрегая вкладами электронов из третьего и более глубоких слоев в измеряемые оже-пики, формулу из работы [2] перепишем в виде:

$$x^{Ave} = \frac{x^{1s} + x^{2s} \cdot e^{-d/\lambda \cdot \sin \alpha}}{1 + e^{-d/\lambda \cdot \sin \alpha}}, \quad (1)$$

где  $x^{Ave}$  – экспериментальные (усредненные по 2 монослоям) значения концентрации добавки,  $x^{1s}$  и  $x^{2s}$  – концентрации в 1-м и 2-м монослоях,  $\alpha$  – угол выхода оже-электронов. Применяя итерационный подход для этой системы уравнений можно получить оценочные значения концентрации добавки как в первом, так и любом последующем слоях.

Результаты расчета состава 1-го монослоя как функции температуры для исследованных монокристаллов представлены на рис. 1 а, б (линии 2). В принятом приближении, как видно из рисунка, концентрация сегреганта в 1-ом МС заметно выше экспериментальных значений, при этом различие растет с увеличением  $x_{Ge}^s$  и  $x_{Mn}^s$ . В частности, в точке максимума концентрации превышение составляет примерно 40%.

В модели Лэнгмюра – Маклина для свободной поверхности состав внешнего атомного слоя, находящегося в равновесии с объемом, определяется выражением [8]

$$\frac{x_1^s}{(1-x_1^s)} = \frac{x_1^b}{x_2^b} \exp\left(-\frac{\Delta G_{segr}}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta G_{segr}$  – избыточная молярная энергия Гиббса (энергия сегрегации),  $x_1^b$ ,  $x_2^b$  – объемные концентрации растворенного вещества (добавки) и растворителя (матрицы),  $x_1^s$  – концентрация добавки во внешнем (первом) монослое твердого раствора,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. В этом варианте модели предполагается, что все адсорбционные места на поверхности кристалла эквивалентны и максимальная поверхностная концентрация добавки  $x_m^s = 1$ . Однако,

согласно данным ДМЭ, в условиях, когда атомы внешнего слоя монокристалла формируют сплошное покрытие с дальним порядком, максимальная доля доступных для сегреганта мест определяется составом поверхностной фазы. С целью учета этого обстоятельства в [9] предложено переписать выражение (2) в виде

$$\frac{x_1^s}{(x_m^s - x_1^s)} = \frac{x_1^b}{x_2^b} \exp\left(-\frac{\Delta G_{segr}}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $x_m^s$  – максимальная доля мест в поверхностном слое, доступных для адсорбции. Применительно к исследованным граням монокристаллических твердых растворов (100)Cu–Mn и (111)Cu–Ge, как следует из ДМЭ-измерений,  $x_m^s$  составляет  $\sim 0,5$  и  $\sim 0,33$ , соответственно.

В рамках модели Лэнгмюра – Маклина предложен ряд аппроксимаций  $\Delta G_{segr}$ , в том числе представление в виде суммы вкладов, каждый из которых соответствует определенной движущей силе сегрегации [8]. Для бинарных металлических систем в приближении регулярных растворов ( $\Delta G_{segr} \approx \Delta H_{segr}$ ) наиболее общий вид имеет выражение [8]

$$\begin{aligned} \Delta H_{segr} = & (\sigma_1 - \sigma_2) \cdot \omega_{02} + \frac{2\Delta H_{mix}^e}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b} \cdot [Z_l \cdot (x_1^b - x_1^s) + Z_v \cdot (x_1^b - 0.5)] - \\ & - 24 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \frac{K_1 \cdot G_2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot (r_1 - r_2)^2}{4 \cdot G_2 \cdot r_2 + 3 \cdot K_1 \cdot r_1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – поверхностные энергии чистых компонентов (добавки и растворителя),  $\omega_{02} \approx f_p \cdot N_A^{1/3} \cdot (A/\rho)^{2/3}$  – молярная поверхность чистого растворителя в приближении жесткой решетки,  $N_A$  – число Авогадро,  $A$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность,  $f_p$  – коэффициент упаковки,  $\Delta H_{mix}^e$  – избыточная энтальпия смешения,  $Z$  – координационное число в объеме кристалла (в ГЦК кристаллах  $Z=12$ ),  $Z_l$  – число соседних атомов в 1-м атомном слое,  $Z_v$  – число соседних атомов в смежном атомном слое (для грани (100)  $Z_l=4, Z_v=4$ , для грани (111)  $Z_l=6, Z_v=3$ ),  $K_1$  – модуль всестороннего сжатия материала добавки,  $G_2$  – модуль сдвига растворителя,  $r_1$  и  $r_2$  – атомные радиусы добавки и растворителя. Первое слагаемое в (4) отражает энергию границы раздела кристалл – вакуум ( $\Delta H_{int}$ ), второе – энергию парных межатомных взаимодействий ( $\Delta H_{bin}$ ) и третье – энергию упругой деформации ( $\Delta H_{def}$ ). При более тщательном анализе обсуждаемой модели было показано [10], что энтальпия смешения уже включает в себя частично упругую энергию, возникающую при сплавлении компонентов. Поэтому  $\Delta H_{mix}^e$  в соотношении (4) следует

записывать в виде  $(\Delta H_{mix}^e - x_1^b \Delta H_{def})$ . Такая поправка становится существенной при больших энергиях упругой деформации.

Прогнозные оценки движущих сил и полной энтальпии сегрегации  $\Delta H_{segr}$  выполнялись по формуле (4) итерационным методом. Физические параметры, используемые в расчетах ( $\sigma$ ,  $K_1$  и  $G_2$ ), были взяты из работ [11, 12] и пересчитаны для заданного значения температуры. Кроме того, учитывалась зависимость  $\Delta H_{mix}^e$  от объемной концентрации добавки [13, 14]. Результаты расчетов для одной температуры из области равновесной сегрегации ( $T = 755K$ ) сведены в Таблицу 1, где для сравнения приведены также значения  $\Delta G_{segr}$ , полученные по формуле (3) из экспериментальных данных. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости состава поверхности изученных сплавов в сравнении с модельными прогнозами.

Таблица 1. Вклады движущих сил и полная энтальпия равновесной сегрегации (кДж/моль) в твердых растворах (100)Cu–Mn и (111)Cu–Ge при  $T = 775K$ .

Сплав	$x_1^b$	$X_1^{1s}$	$\Delta H_{int}$	$\Delta H_{bin}$	$\Delta H_{def}$	$\Delta H_{segr}$	$\Delta G_{segr}$
Cu–Ge	0,02	0,18	-41,0	18,3	-0,7	-23,4	-22,5
Cu–Mn	0,04	0,28	-9,1	-12,0	-0,2	-21,3	-20,4

$\Delta G_{segr}$  – расчет на основе экспериментальных данных.

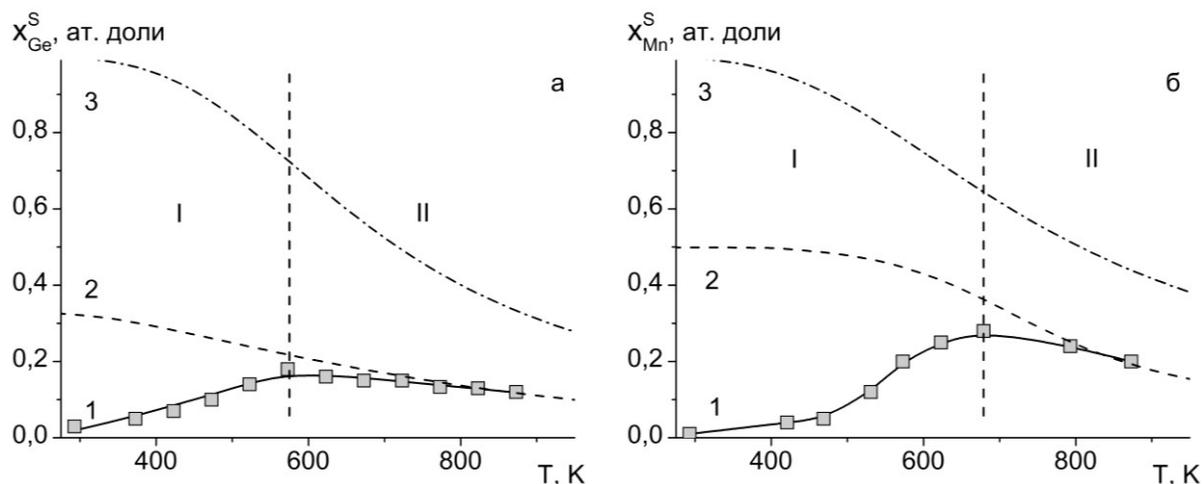


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации добавки в 1-ом МС сплавов (111)Cu–2 ат. % Ge и (100)Cu–4 ат. % Mn (б): 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (3), 3 – расчет по уравнению (2). I и II – области неравновесной и равновесной сегрегации, соответственно.

Как видно из Таблицы 1, в системе Cu–Ge основной движущей силой сегрегации является энергия свободной поверхности  $\Delta H_{int}$ , что обусловлено большим различием поверхностных натяжений чистых компонентов. В то же время, полная энтальпия сегрегации определяется не

только величиной, но и знаками соответствующих вкладов. Вследствие отрицательной теплоты образования сплава  $Cu-Ge$  вклад энергии межатомных взаимодействий  $\Delta H_{bin}$  имеет знак, противоположный знаку  $\Delta H_{int}$  и противодействует сегрегации германия. В системе  $Cu-Mn$  обогащение поверхности определяется двумя основными факторами – межатомными взаимодействиями (положительная теплота смешения) и межфазной энергией. Все вклады суммируются и способствуют сегрегации  $Mn$ . Вклады упругих напряжений в обоих сплавах невелики (~1% и ~3%) и на характер сегрегации практически не влияют. Как видно из рис. 2, для хорошего согласия модели с экспериментом в области равновесной сегрегации необходимо учитывать ограничение доли доступных для адсорбции мест (расчет по уравнениям (3) и (4)). В связи с тем, что величина  $\Delta G_{segr}$ , определяемая из эксперимента, зависит от вида расчетной формулы, применение выражения (2) может привести к заниженной оценке энергии сегрегации [3].

### **Библиографический список:**

1. **Yu, Y.** Surface segregation of aluminum atoms on  $Cu-9$  at.%  $Al(111)$  studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction / Y. Yu, K. Sagisaka, D. Fujita // *Surface Science*. – 2009. – V. 603. - I. 4. - P. 723-726.
2. **Yoon, Ch.** The surface composition of  $Cu-Mn$  alloys in ultrahigh vacuum and in the presence of oxygen / Ch. Yoon // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. - 1993. - V. 14. - № 2. - P. 297-299.
3. **Сергеев, И.Н.** Энергия сегрегации и состав поверхности сплавов  $Cu-Mn$  по данным электронной оже-спектроскопии / И.Н. Сергеев / *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. - Вып. 4. - С. 270-276.
4. **Сергеев, И.Н.** Формирование поверхностных фаз при сегрегации германия в твердом растворе  $Cu-2$  ат. %  $Ge$  / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение*. – 2006. – № 2. – С. 83-88.
5. **Addato, S.D.** An extended X-ray absorption fine structure study of  $Mn$  ultrathin films grown on  $Cu(100)$  / S. D. Addato, P. Finetti // *Surface Science*. – 2001. – V. 471. – I. 1-3. – P. 203-208.
6. **Сергеев, И.Н.** Исследование методом СХПЭЭ поверхности сингулярных граней твердого раствора  $Cu-6$  ат. %  $Ge$  / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. – 2006. – № 2. – С. 78-83.
7. **Vasylyev, M.A.** Electron energy-loss spectroscopy of the metals  $Pd, Cu$  and the ordered  $Cu_{75}Pd_{25}(100)$  alloy / M.A. Vasylyev, V.A. Tinkov, B.E. Nieuwenhuys // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2007. – V. 159. – I. 1-3. – P. 53-61.

8. **Lejcek, P.** Grain boundary segregation in metals / P. Lejcek // Series: Springer Series in Materials Science. – 2010. – V. 136. XIII. – 239 p.
9. **Viljoen, E.C.** *Sn* bulk-to-surface diffusion in a *Cu(111)(Sn)* single crystal / E.C. Viljoen, J. du Plessis, H.C. Swart, G.N. van Wyk // Surface Science. – 1995. – V. 342. – I. 1-3. – P. 1-10.
10. **Creemers, C.** Dual mode segregation of *Pd* to the surface of polycrystalline *Fe<sub>99</sub>Pd<sub>1</sub>* / C. Creemers // Surface Science. – 1996. – V. 360. – I. 1-3. – P. 10-20.
11. **Aqra, F.** Surface energies of metals in both liquid and solid states / F. Aqra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – I. 15. – P. 6372-6379.
12. **Францевич, И.Н.** Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. – Киев: Наукова думка, 1982. – 287 с.
13. **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. copper – manganese system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, A.R. Abdulov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – V. 45. – I. 11-12. – P. 569-581.
14. **Wang, J.** Thermodynamic assessment of the *Cu–Ge* binary system / J. Wang, S. Jin, C. Leinenbach, A. Jacot // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 504. – I. 1. – P. 159-165.

УДК 532.6:537.534

**ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu - 2 ат. %Ge И Cu - 4 ат. %Mn  
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов

*Кабардино-Балкарский государственный университет*

*360000, Нальчик, ул. Чернышевского, 173*

*kfome@kbsu.ru*

**Аннотация:** В приближении регулярных растворов с использованием экспериментальных значений по составу поверхности, полученных методом оже-электронной спектроскопии, построена температурная зависимость поверхностного натяжения монокристаллов (111)Cu – 2 ат. %Ge и (100)Cu – 4 ат. %Mn. Показано влияние характера межатомных взаимодействий на сегрегационный эффект снижения поверхностного натяжения.

**Ключевые слова:** *твердые растворы Cu – Ge и Cu – Mn, поверхностное натяжение, поверхностная сегрегация, оже-электронная спектроскопия.*

Межфазное (в том числе, поверхностное) натяжение  $\sigma$  – одна из основных характеристик границ раздела в металлах и сплавах, определяющая реконструкцию поверхности, рост и равновесную форму кристаллов, эмиссионные и каталитические свойства материала, а также процессы адсорбции и окисления [1]. Поверхностные натяжения контактирующих фаз влияют на текучесть припоев и адгезионные характеристики тонких пленок и, как следствие, надежность систем металлизации в приборах микроэлектроники. Роль  $\sigma$  возрастает применительно к наноразмерным объектам с высоким отношением площади поверхности к объему. В сплавах на основе меди с добавками германия и марганца межфазные границы и свободная поверхность в процессе технологической термообработки обогащаются поверхностно-активным компонентом [2, 3], в результате чего  $\sigma$  снижается. Учет этого изменения особенно важен для прогнозирования коррозионной стойкости и адгезионных свойств тонкопленочных систем.

Влияние межфазной сегрегации (или адсорбции) на поверхностное натяжение многокомпонентных сплавов трудно определить экспериментально, так как для этого необходимы данные по составу поверхности и величине  $\sigma$ , полученные в одинаковых условиях. Для измерения концентрации внешних слоев обычно применяют метод оже-электронной спектроскопии (ОЭС), для которого характерна высокая поверхностная чувствительность и необходим сверхвысокий вакуум. Немногочисленные исследования, соответствующие этому условию, посвящены жидким металлическим системам [4, 5]. Поверхностное натяжение сплавов в твердом состоянии с достаточной точностью можно

измерить в контролируемой атмосфере методом нулевой ползучести, однако эти исследования технически сложны, трудоемки и проводятся только в узкой области температур, близких к температуре плавления изучаемого образца. Известно лишь небольшое число изученных этим методом многокомпонентных металлических систем [6, 7]. К настоящему времени сведения о совместном применении ОЭС и метода нулевой ползучести в литературе отсутствуют, нет также данных о поверхностном натяжении твердых растворов  $Cu-Ge$  и  $Cu-Mn$ . В связи с этим, возрастает актуальность теоретических оценок влияния сегрегации на  $\sigma$ , основанных на экспериментальных результатах анализа поверхности [8]. Целью данной работы является оценка в приближении регулярных растворов влияния термостимулированной сегрегации на поверхностное натяжение монокристаллических сплавов медных сплавов  $(111)Cu-2 \text{ ат. \% } Ge$  и  $(100)Cu-4 \text{ ат. \% } Mn$ .

Для расчетов использовали экспериментальные данные по температурной зависимости состава поверхности твердых растворов  $(111)Cu-2 \text{ ат. \% } Ge$  и  $(100)Cu-4 \text{ ат. \% } Mn$ , полученные нами ранее методом ОЭС [2, 3]. В связи с тем, что большинство известных теоретических моделей поверхностного натяжения растворов использует монослойное приближение, экспериментальные значения поверхностной концентрации добавки, усредненные по толщине анализируемого слоя (в нашем случае  $\sim 2 \text{ МС}$ ), пересчитывали на первый монослой. Для этого использовали методику, основанную на экспоненциальном затухании оже-сигнала с глубиной выхода электронов, а также в предположении экспоненциального падения с глубиной концентрации сегреганта. Как показали исследования, при нагреве поверхность обоих образцов обогащается атомами добавки, причем сегрегация  $Ge$  в 1-ом монослое достигает максимума  $\sim 0,18$  (в ат. долях) вблизи  $570K$ , в то время как концентрация  $Mn$  во внешнем атомном слое стремится к насыщению ( $\sim 0,28$ ) при  $T \sim 675K$ . В области  $T > 570(675)K$  с ростом температуры поверхностная концентрация добавки медленно снижается.

В работе [12] в рамках статистической теории регулярных растворов с использованием представления о решеточных моделях рассмотрена двухкомпонентная система на границе с вакуумом. Моноатомный поверхностный слой этого раствора полагается также регулярным, а вся система несжимаемой. В этом приближении зависимость поверхностного натяжения раствора  $\sigma$  от состава внешнего монослоя выражается соотношением:

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \ln \left( \frac{1-x_1^s}{1-x_1^b} \right) + \frac{\varepsilon \cdot Z \cdot l}{\omega_{02}} \cdot \left( (x_1^s)^2 - (x_1^b)^2 \right) - \frac{\varepsilon \cdot Z \cdot m}{\omega_{02}} \cdot (x_1^b)^2, \quad (1)$$

где  $\sigma_{02}$  – поверхностное натяжение растворителя ( $Cu$ ), приведенное к заданной температуре

$$\sigma_{02}(T) = \sigma_{02}(T_0) + (T - T_0) \frac{d\sigma_{02}}{dT}, \quad (2)$$

где  $\omega_{02} \approx f_p \cdot N_A^{1/3} \cdot (A/\rho)^{2/3}$  – молярная поверхность в приближении жесткой решетки ( $\omega_{01} \approx \omega_{02}$ ),  $N_A$  – число Авогадро,  $A$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность,  $f_p$  – коэффициент упаковки,  $x_1^b, x_2^b$  – концентрации примеси и растворителя в объеме,  $x_1^s, x_2^s$  – концентрации примеси и растворителя в 1-ом монослое,  $Z$  – координационное число в объеме,  $l$  и  $m$  – доли контактов атомов поверхностного слоя друг с другом и с атомами прилегающего объемного слоя,  $\varepsilon$  – энергия парных взаимодействий (на моль), которая связана с теплотой смешения сплава  $\Delta H_{mix}$ .

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_{mix}}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b}. \quad (3)$$

С учетом того, что  $Z_l = Z \cdot l$ ,  $Z_v = Z \cdot m$  ( $Z_l$  – число соседних атомов в 1-м атомном слое,  $Z_v$  – число соседних атомов в смежном атомном слое), уравнение (1) примет вид:

$$\sigma = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_{02}} \ln \left( \frac{1 - x_1^s}{1 - x_1^b} \right) + \frac{\Delta H_{mix} \cdot Z_l}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b \cdot \omega_{02}} \cdot \left( (x_1^s)^2 - (x_1^b)^2 \right) - \frac{\Delta H_{mix} \cdot Z_v}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b \cdot \omega_{02}} \cdot (x_1^b)^2. \quad (4)$$

В данном выражении при расчете  $\sigma$  регулярного раствора могут быть учтены атомное строение грани и температурная зависимость поверхностного натяжения растворителя, а также поправка на плотность упаковки при расчете молярной поверхности. В свою очередь координационные числа  $Z_l$  и  $Z_v$  зависят не только от структуры объема, но и от кристаллографической ориентации. Для ГЦК кристалла на грани (111)  $Z_l = 6$  и  $Z_v = 3$ , а на грани (100) -  $Z_l = 4$  и  $Z_v = 4$ . Физические параметры чистой меди, необходимые для расчета температурной зависимости поверхностного натяжения сплавов, можно найти в литературе. Согласно [10]  $\sigma_{02} = 1,83 \text{ Дж/м}^2$  при  $T = 1356 \text{ К}$ , а  $d\sigma/dT = -3,1 \times 10^{-4} \text{ Дж/(м}^2 \times \text{К)}$ . Теплота смешения в твердом состоянии для системы  $Cu-Ge$  отрицательна и составляет (с учетом объемного состава)  $\Delta H_{mix(Cu-Ge)} = -1 \text{ кДж/моль}$  [11], а в сплаве  $Cu-Mn$  эта величина положительна и равна (для 4 ат. %  $Mn$ )  $\Delta H_{mix(Cu-Ge)} = 1 \text{ кДж/моль}$  [12].

Результаты расчетов температурной зависимости поверхностного натяжения твердых растворов (111) $Cu-2$  ат. %  $Ge$  и (100) $Cu-4$  ат. %  $Mn$  по уравнению (4) представлены на рис. 1 а и б. Кривая 1 соответствует уменьшению с температурой поверхностного натяжения чистого растворителя (меди), кривая 2 показывает изменение  $\sigma$  твердого раствора

без учета межатомного взаимодействия ( $\Delta H_{mix} = 0$ , приближение идеального раствора), кривая 3 отражает влияние на  $\sigma$  температуры и поверхностной сегрегации с учетом межатомных взаимодействий (регулярный раствор). Для наглядности по верхней горизонтальной оси обоих графиков отложены температурные зависимости концентрации  $Ge$  (а) и  $Mn$  (б) в 1-ом монослое сплавов, вычисленные из данных ОЭС.

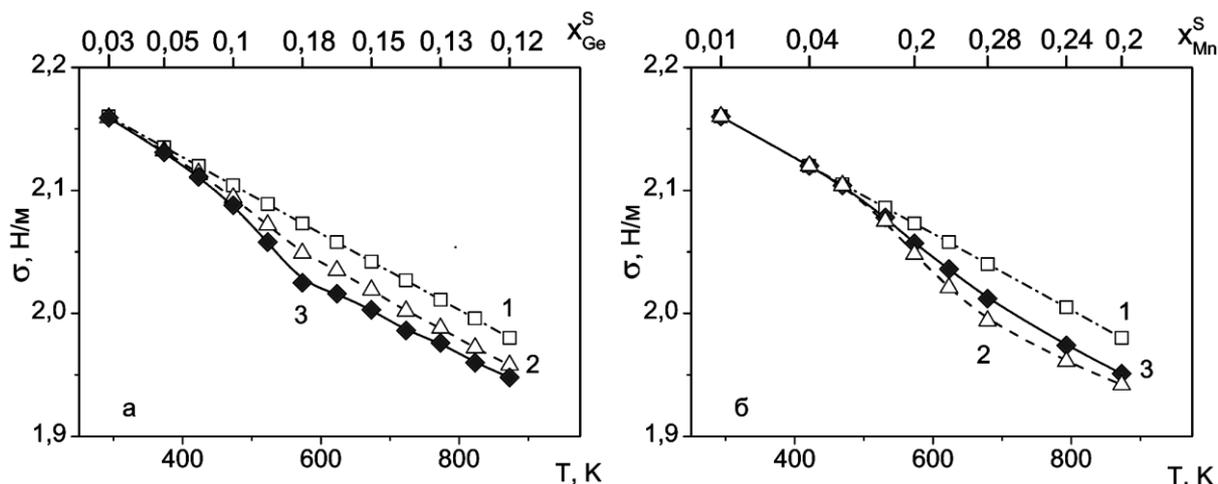


Рис. 1. Оценка по уравнению (4) температурной зависимости поверхностного натяжения твердых растворов ((111)Cu–2 ат. %Ge и (100)Cu–4 ат. %Mn): 1 – поверхностное натяжение чистой меди, 2 – расчет для идеального раствора ( $\Delta H_{mix} = 0$ ), 3 – расчет с учетом межатомных взаимодействий (регулярный раствор). По верхней горизонтальной оси отложены концентрации  $Ge$  (а) и  $Mn$  (б) в 1-ом монослое сплавов.

Как видно из рис. 1, в рамках принятых приближений поверхностное натяжение разбавленных твердых растворов изменяется согласовано с поверхностной концентрацией добавки, однако влияние сегрегации на  $\sigma$  невелико. Это влияние зависит от характера межатомных взаимодействий. Преимущественное взаимодействие разнородных атомов отражает тенденцию к упорядочению ( $Cu-Ge$ , отрицательная теплота смешения) и приводит к отрицательному отклонению от идеальности (кривая 3 ниже кривой 2 на рис. 1 а). В системе  $Cu-Ge$  при 2 ат. % добавки в объеме сплава максимальное понижение  $\sigma$  (по сравнению с чистой  $Cu$ ) составляет  $\sim 3\%$ . Предпочтительное взаимодействие однородных атомов соответствует тенденции к расслоению ( $Cu-Mn$ , положительная теплота смешения) и положительному отклонению от идеальности (кривая 3 выше кривой 2 на рис. 1 б).

В связи с тем, что данные для  $\sigma$  твердых растворов  $Cu-Ge$  и  $Cu-Mn$  в литературе отсутствуют, наши выводы можно сравнить с результатами измерения поверхностного натяжения расплавов  $Cu_{1-x}Ge_x$  (где  $0 \leq x \leq 1$ ) методом лежащей капли [11]. Экстраполяция экспериментальной

зависимости  $\sigma(x)$  этого расплава, полученной в [11] при  $T=1373K$ , на значение  $x=0,02$  дает снижение поверхностного натяжения относительно жидкой меди  $(\Delta\sigma/\sigma)\times 100\% \approx 3\%$ . По мнению авторов цитируемой работы,  $\sigma$  уменьшается в результате взаимодействия двух противоположных факторов – сегрегации поверхностно-активного компонента ( $Ge$ ) и образования на поверхности атомных комплексов  $Cu_3Ge$ . С учетом того, что сегрегационные эффекты растут с понижением температуры до  $500 \dots 700K$ , в нашем случае можно было ожидать более значительного влияния сегрегации на  $\sigma$ . Анализ экспериментальных изотерм поверхностного натяжения сплавов в твердом состоянии [6,7] приводит к такому же выводу. Одним из возможных путей повышения точности прогнозной оценки  $\Delta\sigma$  является, на наш взгляд, переход от монослойного приближения в соотношении (4) к реальному распределению компонентов по глубине твердого раствора.

### **Библиографический список:**

15. **Ашхотов, О.Г.** Кинетика электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности свинца / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1578-1581.
16. **Сергеев, И.Н.** Энергия сегрегации и состав поверхности сплавов  $Cu-Mn$  по данным электронной оже-спектроскопии / И.Н. Сергеев / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 270-276.
17. **Сергеев, И.Н.** Формирование поверхностных фаз при сегрегации германия в твердом растворе  $Cu - 2 \text{ ат. \% } Ge$  / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. – 2006. – № 2. – С. 83-88.
18. **Ashkotov, O.G.** Study of surface segregation and surface tension of  $Sn-Ga$  solution using AES and sessile drop methods / O.G. Ashkotov, M.V. Zdravomislov // Surface Science. – 1995. – V. 338. – I. 1-3. – P. 279-282.
19. **Gruner, S.** Surface tension and mass density of liquid  $Cu-Ge$  alloys / S. Gruner, M. Kohler, W. Hoyer // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 482. – I. 1-2. – P.335-338.
20. **Кумыков, В.К.** Измерение поверхностного натяжения алюмели в твердом состоянии / В.К. Кумыков, И.Н. Сергеев, В.А. Созаев, М.В. Гедгагова // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 5. – С. 93-95.
21. **Gershman, E.** Isothermes of surface and grain boundary tension of  $Cu$ -based alloys with  $Sb, Sn, In$  / E. Gershman and S. Zhevnenko // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – V. 273-276. – P. 608-615.
22. **Itskovich, A.** Adsorption and surface tension isotherms for non-ideal solid solutions / A. Itskovich, S. Zhevnenko, B. Bokstein, E. Gershman, A. Rodin // Materials Letters. – 2013. – V. 90 – P. 23-25.

23. **Русанов, А. И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов / Л.: Химия, 1967. – 388 с.
24. **Agra, F.** Surface energies of metals in both liquid and solid states / F. Agra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – I. 15. – P.6372-6379.
25. **Wang J.** Thermodynamic assessment of the *Cu–Ge* binary system /J. Wang, S. Jin, C. Leinenbach, A. Jacot // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 504. – I. 1. – P. 159-165.
26. **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. copper – manganese system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, A.R. Abdulov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – V. 45. – I. 11-12. – P. 569-581.

УДК 621.382:66.088

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК $\text{SnO}_2$

А.В. Смирнов<sup>1</sup>, А.И. Гребенников<sup>1</sup>, И.В. Синёв<sup>1</sup>, В.В. Симаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И.Вавилова  
410600, Саратов, Театральная пл., 1  
smirnov-sgu@yandex.ru

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследования температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок диоксида олова от температуры после обработки в плазме аргона. Показано, что термоциклирование, проведённое после обработки в плазме аргона, возвращает вид температурной зависимости проводимости в исходное состояние.

**Ключевые слова:** диоксид олова, температурная зависимость проводимости, обработка в плазме, термоциклирование.

### 1. Введение

Системы распознавания газа на основе полупроводниковых тонких оксидных плёнок находят широкое применение в промышленности, медицине, охране окружающей среды и других областях [1,2]. В таких системах широко используются датчики газов на основе полупроводниковых тонких плёнок  $\text{SnO}_2$ . Этому способствует разнообразие их специфических и уникальных свойств: широкая запрещенная зона, высокая адсорбционная способность и газочувствительность [3,4]. Чувствительность датчиков к газам возрастает с уменьшением толщины активного слоя или увеличением степени его дисперсности – отношения поверхности зерен к их объему. Однако температурная зависимость проводимости тонких или ультрадисперсных пленок отличается от температурной зависимости объемного полупроводника и сильно зависит от состояния поверхности, в частности, от предыстории образца [5]. Поэтому одной из проблем, препятствующих широкому внедрению высокочувствительных тонкопленочных и нанокристаллических сенсоров газа, является недостаточная воспроизводимость их характеристик.

Целью данной работы было исследование возможности повышения воспроизводимости температурной зависимости проводимости нанокристаллических пленок  $\text{SnO}_2$  путем циклического изменения температуры - термоциклирования.

## 2. Приборы и методы исследования

Формирование плёнок осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления диэлектрической мишени с высокочастотным смещением мишени, реализован в вакуумной камере установки типа УВП-2М. Мишень представляла собой диск из прессованного порошка  $SnO_2$ , содержащего 2% (по весу)  $CuO$ . Напыление производилось в атмосфере аргона с добавлением кислорода при соотношении потоков 3:1. В качестве подложек использовались пластины из поликора. Обработка в плазме также проводилась в вакуумной камере УВП-2М, образец помещался на диэлектрическое основание в центре мишени. Контакты к газочувствительной пленке защищались при этом покровным стеклом. Получение кривых температурной зависимости проводимости осуществлялось в автоматическом режиме при помощи измерительно-вычислительного комплекса «Синтез – 14». Управление комплексом было реализовано в среде графического программирования LabView 8.5. Структурно комплекс представлял собой совокупность нескольких блоков. Блок составления газовой смеси содержал расходомеры типа EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды), которые обеспечивают точность измерения и уставки 1% от полной шкалы при времени измерения менее 200 мс. Все измерения проводились в потоке сухого воздуха, равном 100 мл/мин. Управление температурой сенсора выполнялось с помощью терморегулятора «Эрбий». Измерение проводимости сенсора осуществлялось с помощью мультиметра Keithley 2000-20.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показан график температурной зависимости проводимости плёнки  $SnO_2$  в атмосфере сухого воздуха. Эксперимент состоял из 3-х циклов, скорость нагрева в каждом из которых составляла  $0,5^{\circ}C/c$ , а скорость охлаждения –  $2^{\circ}C/c$ . На рис. 1 отчётливо видно, что кривая № 1, полученная в первом цикле, отличается от кривых, полученных во 2-м и 3-м циклах. Совпадение кривых 2-го и 3-го цикла говорит о повышении воспроизводимости температурной зависимости проводимости, что можно интерпретировать как стабилизацию состояния поверхности образца.

Для изменения исходного состояния поверхности сенсора была использована обработка в плазме аргона. Энергия бомбардирующих ионов аргона (разность потенциалов плазмы и электрода) была выбрана таким образом, чтобы её было недостаточно для разрушения кристаллической структуры окисла (параметры были установлены экспериментальным путём, с использованием в качестве опытного образца мишени из диоксида олова), но вполне хватало для удаления с чувствительной поверхности

различных адсорбированных частиц, в том числе различных форм кислорода [6]. После обработки поверхности  $SnO_2$  в плазме проводимость образца значительно увеличивалась (сравни рис. 1 и рис. 2). Для возврата к температурной зависимости проводимости, которая наблюдалась у образца до обработки в разряде аргона (рис. 1) был снова использован метод термоциклирования.

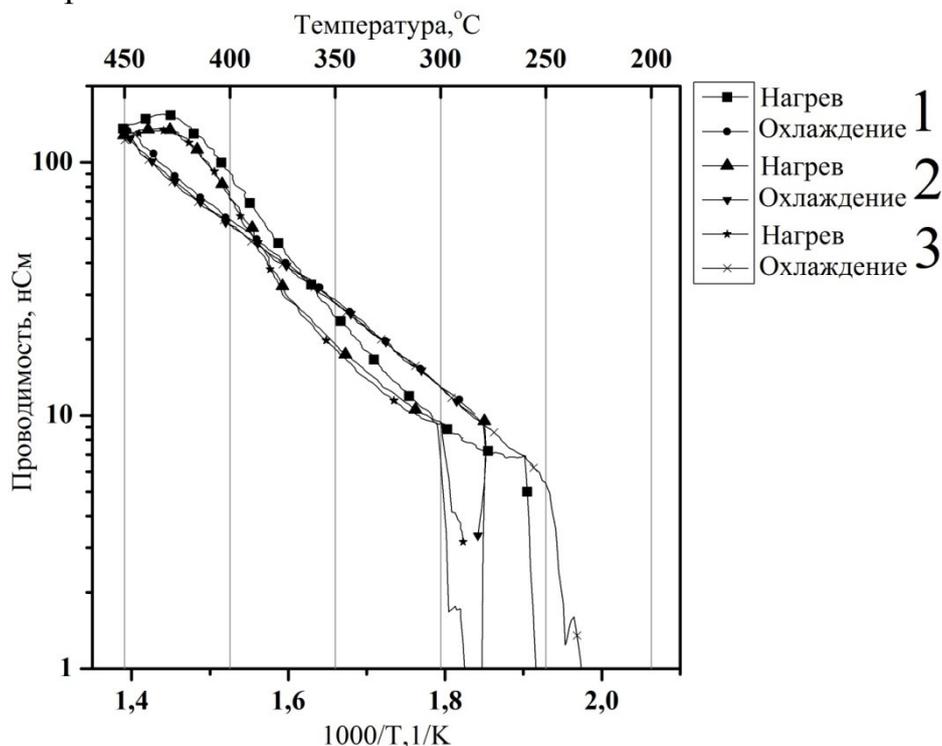


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости плёнки  $SnO_2$ .

На рис. 2 представлены кривые температурной зависимости проводимости образца, прошедшего обработку в плазме высокочастотного разряда в аргоне, полученные в результате 1, 2, 3, 4 и 5 циклов изменения температуры. Из рис. 2 видно, что за три цикла кривая температурной зависимости проводимости практически возвращается к виду температурной зависимости проводимости образца до обработки в разряде аргона. Из сравнения кривых, полученных в результате термоциклирования до и после обработки образца в плазме (см. рис. 3), следует, что наклоны кривых нагрева и охлаждения практически совпадают. Величины проводимости образца в максимумах кривых температурной зависимости проводимости отличаются примерно на 20%.

Аналогичные эксперименты проводились с образцами, отличающимися предысторией (обработка в плазме аргона и кислорода, свежеприготовленный образец и т.п.). Стабилизация вида их температурной зависимости проводимости наблюдалась во всех случаях. Отличалось только необходимое число термоциклов.

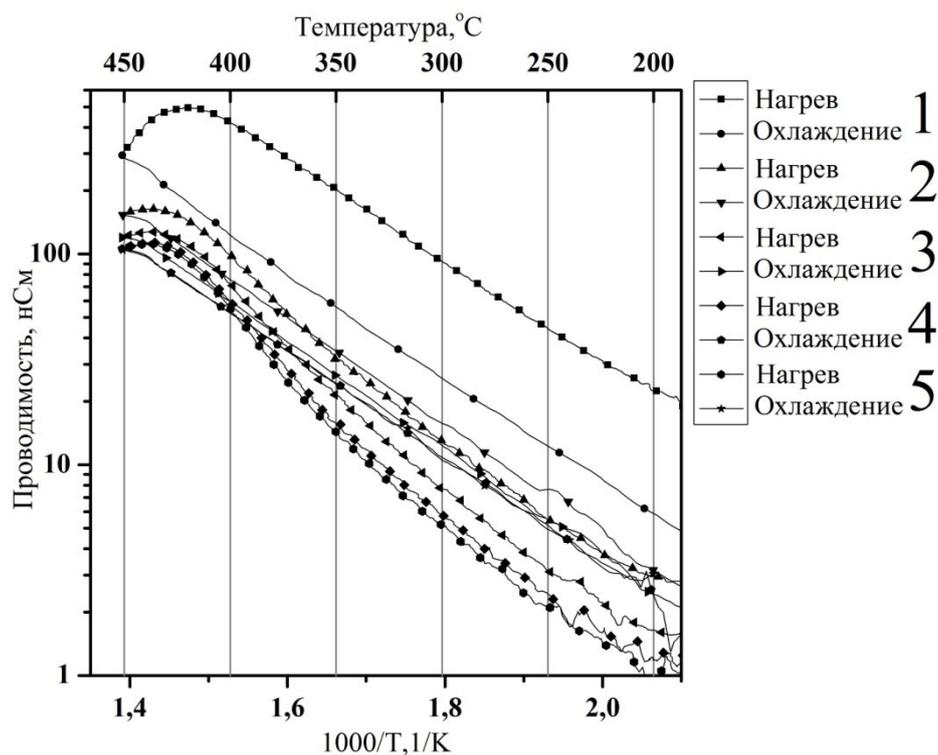


Рис. 2. Термоциклирование образца после обработки в аргоновой плазме.

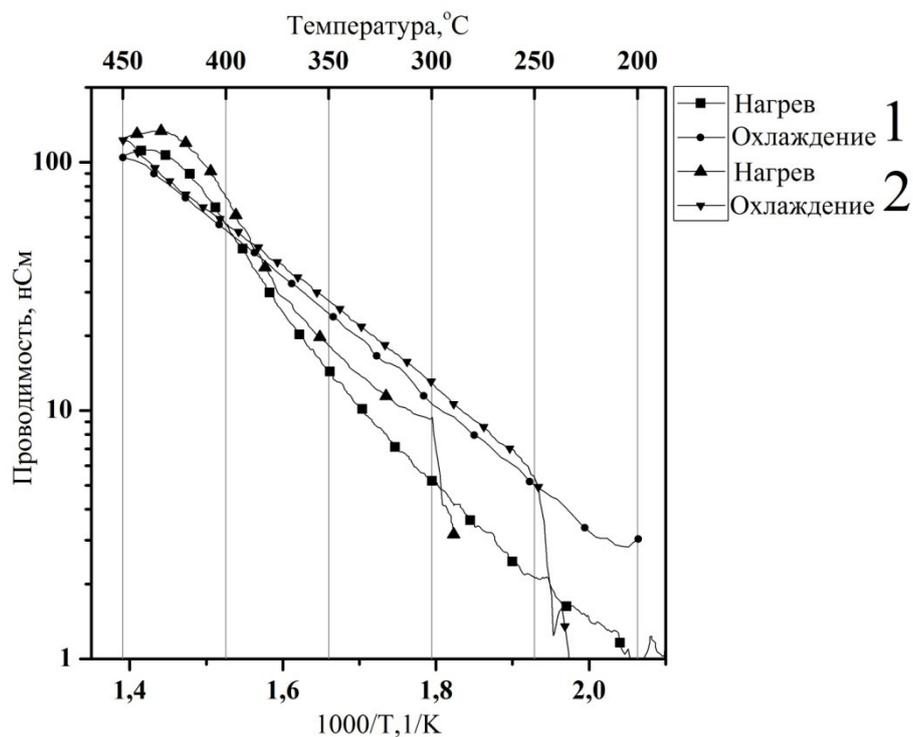


Рис. 3. Сравнение кривых температурных зависимостей проводимости, полученных в результате термоциклирования до (№ 1) и после (№ 2) обработки в аргоновой плазме и многократного термоциклирования.

На основании полученных результатов можно предположить, что бомбардировка поверхности плёнки диоксида олова ионами аргона

приводит к частичному восстановлению поверхности. Появляются приповерхностные вакансии кислорода, которые отжигаются при термоциклировании. Стабилизирующее влияние термоциклирования можно объяснить тем, что многократное повторение циклов нагрева и охлаждения способствует процессу релаксации поверхности и установлению равновесия между разными формами адсорбции кислорода.

*Работа выполнена при поддержке гранта № 13-08-00678 Российского фонда фундаментальных исследований.*

### **Библиографический список:**

1. **Kyoung, R.H.** Study on sensing properties of tin oxide *CO* gas sensor with low power consumption / R.H. Kyoung, S.K. Chang, T.K. Keon et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2002. – V. 61. – I. 2-3. – P. 182-186.
2. **Shishkin, N.Y.** Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique / N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zarapin // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – V. 48. – I. 1-3. – P. 403-408.
3. **Chiorino, A.** Characterization of materials for gas sensors. Surface chemistry of *SnO<sub>2</sub>* and *MoO<sub>x</sub> – SnO<sub>2</sub>* nanosized powders and electrical responses of the related thick films / A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – V. 59. – I. 2-3. – P. 203-209.
4. **Malagù, C.** Two mechanisms of conduction in polycrystalline *SnO<sub>2</sub>* / C. Malagù, M.C. Carotta, A. Giberti et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 136. – I. 1. – P. 230-234.
5. **Tabata, K.** Chemisorbed oxygen species over the (110) face of *SnO<sub>2</sub>* / K. Tabata T. Kawabe, Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2003. – V. 7. – I. 4. – P. 251-259.
6. **McAleer, J.F.** Tin dioxide gas sensors. Part 1. – Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations / J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1987. – V. 83. – P. 1323-1346.

УДК 539.21 : 536.42

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ  
ПЛАВЛЕНИЯ/КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МНОГОЧАСТИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГУПТА**

Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитоновна, И.В. Карташов,  
П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков  
*Тверской государственный университет*  
17002, Тверь, Садовый пр., 35  
nsdobnyakov@mail.ru

**Аннотация:** В данной работе проведено исследование структурных характеристик нанокластеров металлов на примере золота в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Показано возможность определения температуры фазового перехода по температурной зависимости среднего значения первого координационного числа. Описан процесс формирования ГЦК/ГПУ структур при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота.

**Ключевые слова:** нанокластеры золота, плавление и кристаллизация, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, первое координационное число, локальная плотность, ГЦК структура, ГПУ структура.

## 1. Введение

Исследование термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Причиной этому является перспектива их применения в различных отраслях нанотехнологий, медицины и энергетики. В свою очередь, для этого необходимо прогнозировать возможное влияние размерных эффектов на термодинамические характеристики. Кроме того, важным фактором, определяющим свойства изолированных наночастиц, является их структура и возможность ее сохранения при обратимых фазовых переходах.

В последнее время для исследования наносистем используются различные методы вычислительной физики. Наиболее популярными из них являются метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло [1,2].

Как правило, фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  системы «наночастица – пар». Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости  $c_v = dU/dT$  [3]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового

перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. Необходимо также отметить, что в настоящее время существуют также методы нетермодинамического исследования фазовых переходов в нанокластерах, в частности акустический метод [4], однако анализ и интерпретация получаемых в таких экспериментах результатов выходит за рамки данной работы. В нашей работе проведено исследование структурных характеристик нанокластера в окрестности фазового перехода и соответственно для идентификации фазового перехода целесообразно изучение такой важной структурной характеристики как первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$ , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема  $\nu$ . В литературе такой подход встречается реже, в частности, в работе [5] температурные зависимости первого координационного числа приведены лишь для леннард-джонсовской наночастицы.

Другим подходом исследования фазового перехода кристалл/жидкость может служить исследование массива координат атомов нанокластера, получаемого в процессе моделирования. Из таких массивов можно извлечь следующую информацию об объекте: радиальные функции распределения, средние значения координационных чисел, локальную плотность, распределение кристаллических структур в нанокластере (ГЦК, ГПУ и т.д.). Задаче определения кристаллических структур в кластерах и жидкостях посвящено множество работ и в настоящее время существует следующие алгоритмы распознавания структур: анализ общих соседей (CNA – анализ) [6], анализ многогранников Вороного-Делоне [7], анализ распределения углов [8] и метод адаптивного шаблона [9]. Для исследования структуры металлических объектов можно использовать в частности программный продукт Ovito [10], который предоставляет широкий спектр алгоритмов для исследования структурных и других характеристик наносистем.

Целью данной работы является исследование структурных характеристик нанокластера золота при последовательном нагревании до температуры плавления, соответствующей данному числу атомов в нанокластере, и последовательному охлаждению до первоначальной температуры.

## **2. Методика исследования**

В данной работе для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота применен метод Монте-Карло. Взаимодействие между атомами кластера задавалось многочастичным потенциалом Гупта [11]. Для частицы, содержащей  $N$  атомов, потенциал Гупта можно записать в виде

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (1)$$

Фактически выражение (1) представляет разность двух слагаемых:

$$U = \sum_{i=1}^N \{ U^r(i) - U^a(i) \}, \quad (2)$$

здесь  $U^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right)$  – часть потенциала Гупта, описывающая

отталкивание и  $U^a(i) = \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2}$  – притяжение

соответственно. В выражении (3)  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере, параметр  $A$  – экспериментальное значение энергии когезии,  $r_0$  – параметр кристаллической решётки,  $p$  и  $q$  – значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T=0K$ . Для атомов золота были взяты следующие параметры потенциала Гупта [12]:  $A=0,206 \text{ эВ}$ ,  $\zeta=1,790 \text{ эВ}$ ,  $r_0=2,884 \text{ \AA}$ ,  $p=10,229$  и  $q=4,036$ .

При построении атомистической модели наночастиц диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм:

– строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки ( $a=4,08 \text{ \AA}$  [13]) и углом между ребрами  $90^\circ$ ;

– выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ .

Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц.

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [14-16]. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом  $i$ -го атома золота, из некоторого «старого» положения  $\mathbf{O}$  в «новое»  $\mathbf{N}$  определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{ 1, \exp(\Delta U / k_B T) \}, \quad (3)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий (1), соответствующих положениям  $\mathbf{O}$  и  $\mathbf{N}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись, поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, положение центра которой было фиксировано.

В случае нагревания нанокластера было выполнено  $10^5$  МК – макрошагов расчётной схемы (отнесённых на каждый силовой центр) и в случае охлаждения наночастицы –  $10^6$  МК. При этом 90% из них отводилось на уравнивание системы, которое определялось стабилизацией внутренней энергии (3). Шаг температуры и в том и другом случае был выбран  $\sim 7K$ , это позволяло системе плавно переходить из одного состояния в другое. Далее происходил расчёт средней внутренней энергии кластера в зависимости от температуры. По скачку калорической кривой  $U(T)$  определялся фазовый переход первого рода.

После проведения серии расчётов, нами были исследованы массивы координат атомов нанокластера, из которых были получены следующие структурные характеристики: радиальная функция распределения, температурная зависимость среднего значения первого координационного числа, распределение атомов по количеству соседей, локальную плотность и температурную зависимость распределений доли ГЦК и ГПУ структур в нанокластере.

Для определения структур нанокластера, нами был реализован алгоритм анализа распределения по углам [8], который сравнительно прост, точен и устойчив при высоких температурах. Кратко изложим его здесь:

1. Выбираем некоторый атом  $i$  и вычисляем величину  $r_0^2 = \sum_{j=1}^6 r_{ij}^2 / 6$ , где  $j$  пробегает по 6 ближайшим к нему атомам;
2. Находим  $N_0$  ближайших соседей, для которых  $r_{ij}^2 < 1,45r_0^2$  и  $N_1$  с  $r_{ij}^2 < 1,55r_0^2$ ;
3. Вычисляем  $\cos \theta_{jik}$  между всеми  $N_0(N_0 - 1) / 2$  соседями;
4. Зная  $\cos \theta_{jim}$ , где  $\theta_{jim}$  угол образованный атомами  $j, i, m$ , определяем  $\chi_{i(k)}$  – количество попаданий соседей  $j$  и  $m$  в  $k$ -ый интервал (см. Таблицу 1);
5. Атомы, для которых  $N_0 < 11$  или  $\chi_{i(0)} > 0$  обозначаем как нераспознанные;
6. Если  $\chi_{i(0)} = 7$ , то атом принадлежит ГПУ структуре, если  $\chi_{i(0)} = 6$ , то атом принадлежит ГЦК структуре, если  $\chi_{i(0)} = 3$ , то атом относится к ГПУ структуре;
7. Зная  $\chi_{i(k)}$ , вычисляем отклонение от ожидаемого углового распределения  $\delta$  (см. Таблицу 1);
8. Если  $\delta > 0,1$ , то структура не распознана;
9. Если  $\delta_{bcc} < \delta_{CP}$  и  $10 < N_1 < 13$ , обозначаем атом как ГПУ;

10. Если  $N_0 > 12$  то структура не распознана, в противном случае, если  $\delta_{hcp} < \delta_{fcc}$  получим ГПУ, обратно  $\delta_{fcc} < \delta_{hcp}$  даст ГЦК атом. Здесь  $\delta$  вычисляется по следующим формулам:

$$\delta_{bcc_i} = 0,35 \chi_{i(4)} / (\chi_{i(5)} + \chi_{i(6)} + \chi_{i(7)} - \chi_{i(4)}), \quad (4)$$

$$\delta_{cp_i} = 0,61 \cdot |1 - \chi_{i(6)} / 24|, \quad (5)$$

$$\delta_{fcc_i} = 0,1 (|\chi_{i(0)} + \chi_{i(1)} - 6| + \chi_{i(2)}), \quad (6)$$

$$\delta_{bcc_i} = (|\chi_{i(0)} - 3| + |\chi_{i(0)} + \chi_{i(1)} + \chi_{i(2)} + \chi_{i(3)} - 9|) / 12. \quad (7)$$

По Таблице 1 можно определить принадлежность атомов  $j$  и  $m$  номеру интервала  $k$  в зависимости от значения  $\cos(\theta_{jim})$ .

Таблица 1. Соответствие номера интервала  $k$  и  $\cos(\theta_{jim})$ .

Номер интервала $k$	Соответствующий $\cos(\theta_{jim})$
0	$\cos \theta_{jim} \in [-1, 0; -0,945)$
1	$\cos \theta_{jim} \in [-0,945; -0,915)$
2	$\cos \theta_{jim} \in [-0,915; -0,755)$
3	$\cos \theta_{jim} \in [-0,755; -0,705]$
4	$\cos \theta_{jim} \in [-0,195; 0,195)$
5	$\cos \theta_{jim} \in [0,195; 0,245)$
6	$\cos \theta_{jim} \in [0,245; 0,795)$
7	$\cos \theta_{jim} \in [0,795; -1, 0)$

### 3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластеров золота в процессе нагревая до температуры плавления с переходом до температур выше температуры фазового перехода для рассматриваемого размера нанокластера и дальнейшего охлаждения до исходной температуры.

На рис. 1 приведены корреляционные радиальные функции распределения нанокластера золота «до» и «после» плавления, а также «после» процесса кристаллизации. Анализ кривых показывает, что после плавления произошёл размыв пиков, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. Визуализация нанокластеров по мгновенным конфигурациям атомов позволяет сделать вывод о том, что форма и внутренняя структура нанокластера не восстанавливается.

Другой важной характеристикой является среднее значение первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i$ , которое определяют среднее

значение числа соседей вблизи каждого атома. Поэтому одной из задач проведенного исследования являлось определение области гистерезиса значения первого координационного числа (см. рис. 2). Аналогичный эффект наблюдается и для температур плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_c$  кластеров [17]. Для макроскопических кристаллических систем фазовые переходы твердое тело - жидкость и жидкость - твердое тело происходят при практически одинаковых температурах (т.е. квазиравновесная кристаллизация происходит при небольшом переохлаждении порядка  $1K$ ).

В случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины  $\Delta T = T_m - T_c$ . Скачок  $\langle Z_1 \rangle$  при плавлении нанокластера связан со скачком удельного объема  $\nu$ . Анализируя рис. 2 видно, что в кластере, содержащем 1055 атомов при температуре  $T_m \sim 1340K$  (соответствует температуре плавления для данного размера нанокластера) происходит скачок значения первого координационного числа с  $Z_1 \sim 10,1$  до  $Z_1 \sim 8,2$ . Соответственно в процессе плавления нанокластера его структуры становится более «рыхлой».

При последующей кристаллизации наблюдается резкий рост среднего значения первого координационного числа практически до его первоначального значения. Отметим также, что на рис. 2 видна область гистерезиса значения первого координационного числа, при этом нами установлено, что с увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в макроскопическом пределе должна, по-видимому, сократиться скачком. Факт существенной перестройки структуры нанокластера подтверждается также на гистограммах, определяющих долю атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов до начала плавления и после завершения кристаллизации при одинаковой температуре (см. рис. 3-4).

С увеличением температуры происходит плавная перестройка атомов золота, приводящая к разрушению ГЦК структуры. Анализирую начальное (исходное) распределение атомов, имеющих определенное количество ближайших соседей (рис. 3), приходим к выводу, что почти половина всех атомов в структуре нанокластера имеет  $N=12$  – «ядро» нанокластера, а доли атомов с  $N=6,8,9$  практически равны между собой. Однако в процессе кристаллизации структура нанокластера золота существенно меняется (рис. 4). «Ядро» нанокластера становится размытым (число атомов с  $N=12$  уменьшается, число атомов с  $N=11$  возрастает, появляются атомы с  $N=7,10$ ). Кроме того, структура вокруг самого «ядра» также перестраивается, т.е. первоначальная структура восстанавливается лишь частично.

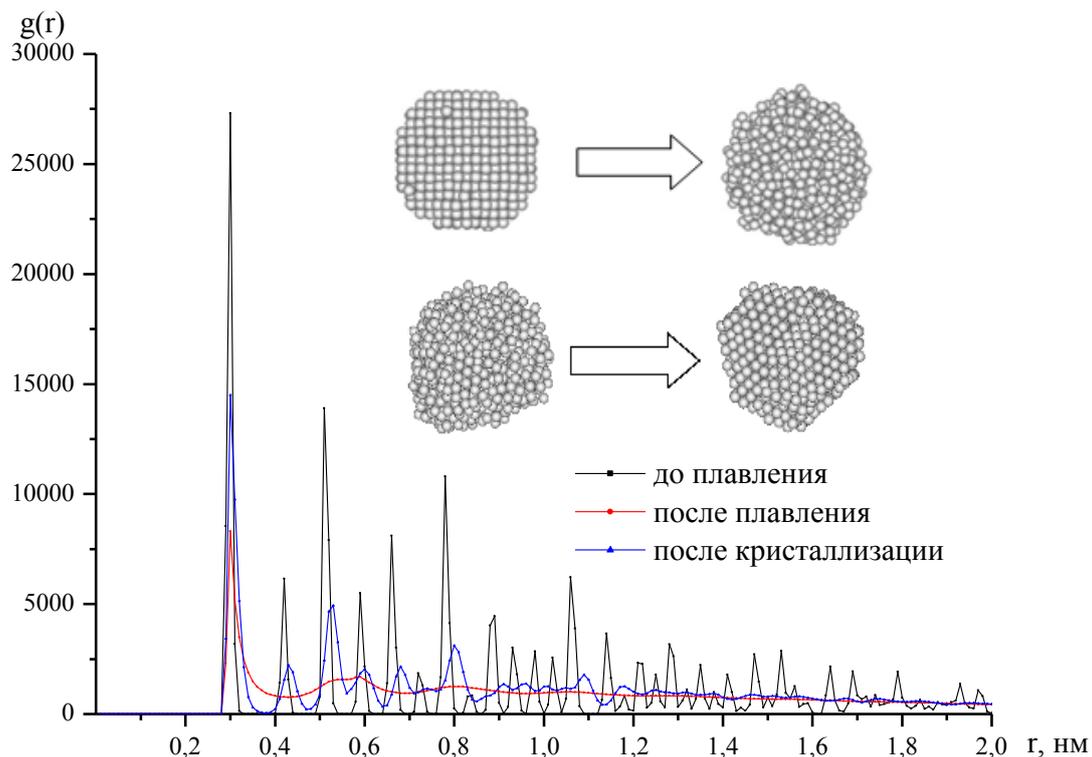


Рис. 1. Корреляционные радиальные функции для нанокластера золота, состоящего из 1055 атомов (до плавления  $T = 674K$ , после плавления  $T = 1345K$ , после кристаллизации  $T = 872K$ ). Приведены также мгновенные конфигурации кластеров соответствующие данным температурам.

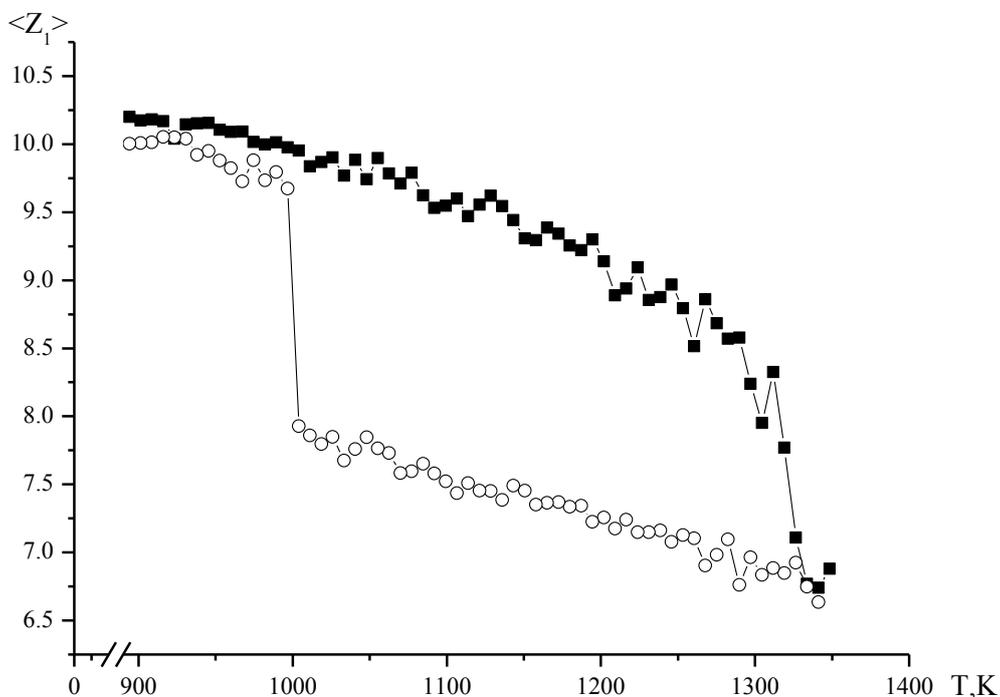


Рис. 2. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа, кластера состоящего из 1055 атомов. Сплошная кривая соответствует нагреванию, штриховая – охлаждению.

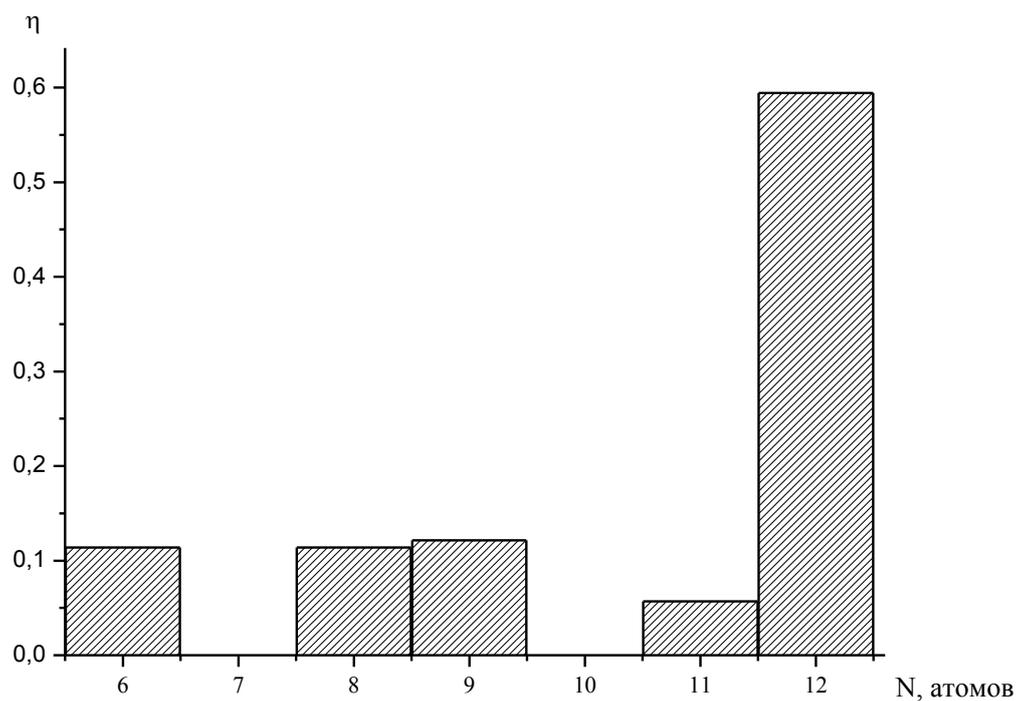


Рис. 3. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера до плавления ( $T = 293 K$ ).

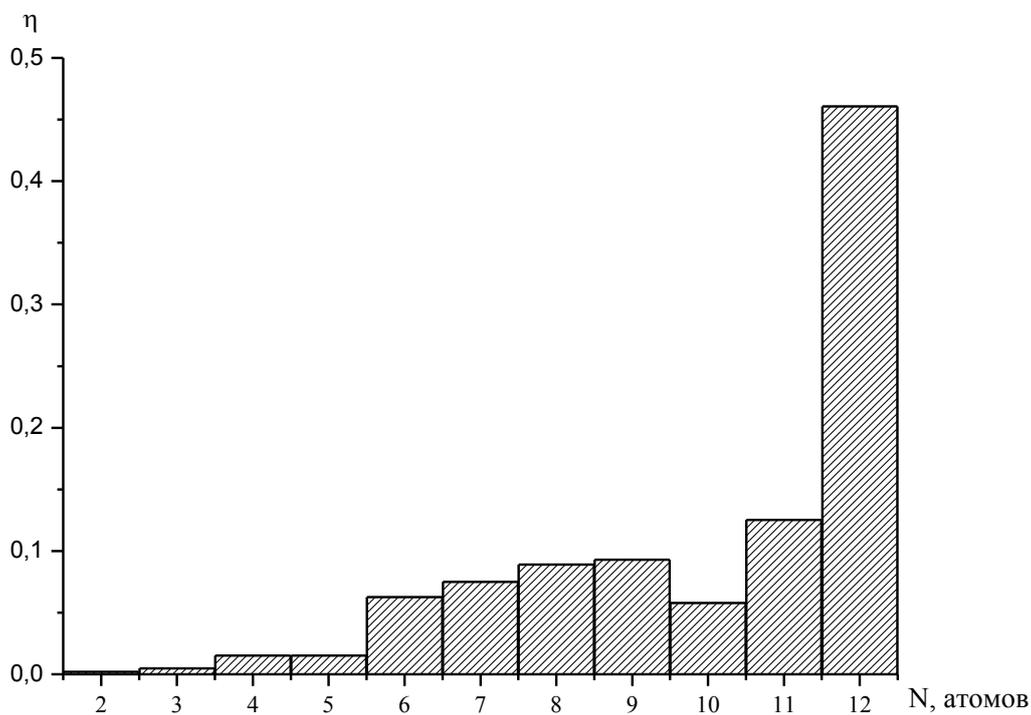


Рис. 4. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует системе, которую подвергли плавлению, а затем плавно охладили до температуры ( $T = 872 K$ ).

Еще одним подтверждением, разрушения структуры служат графики приведенной локальной плотности атомов нанокластера золота в зависимости от расстояния до центра инерции. Приведенная локальная плотность определялась с помощью соотношения  $\rho_{local} = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3$ , где  $\Delta N(r)$  – количество атомов в объёме  $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$ ,  $r$  – радиальная координата, т.е. расстояние от геометрического центра частицы, совпадающего с её центром масс,  $d = r_0$  – эффективный атомный диаметр. Будем предполагать, что форма наночастицы близка к сферической, поэтому  $V(r) = (4/3) \cdot \pi r^3$ . Анализ зависимости локальной плотности  $\rho_{local}(r)$  (см. рис. 5) показывает, что до плавления среднее значение локальной плотности  $\bar{\rho}_{(s),local} \sim 1,21$ , а после плавления  $\bar{\rho}_{(l),local} \sim 0,98$ , что соответствует существованию жидкой фазы.

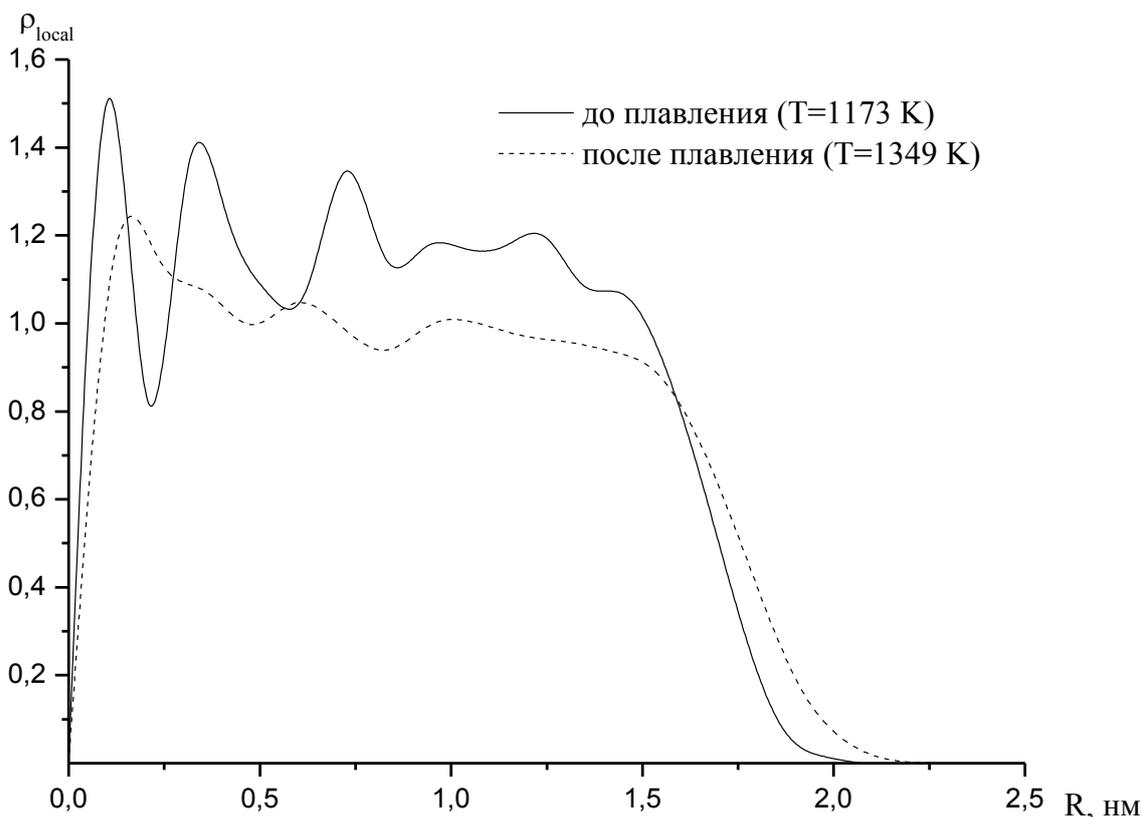


Рис. 5. Локальная плотность атомов кластера  $\rho_{local}$  от расстояния до центра инерции.

Данный результат представляется достаточно интересным. Во-первых, для массивной фазы ГЦК структуры приведенная плотность может быть найдена следующим образом  $\rho_{bulk}^{(s)} = (4/a^3) \cdot d^3$ , где  $a$  – параметр решетки для макроскопического кристалла золота. Таким образом, оценка

приведенной плотности для массивной фазы дает значение  $\rho_{bulk}^{(s)} \sim 1,41$ , т.е.  $\rho_{bulk}^{(s)} > \bar{\rho}_{(s),local}$ , что позволяет сделать вывод о том, что для нанокластеров вблизи точки плавления существует область «предплавления», т.е. нанокластер может обладать поверхностным слоем – «жидкой» шубой толщиной  $\delta$  при температуре ниже температуры плавления характерного для данного размера нанокластера. Данная теория рассматривалась как в ряде наших предыдущих работ [18-20], так и другими авторами [21-24]. Во-вторых, для качественной оценки значения приведенной плотности макроскопической жидкой фазы можно воспользоваться критерием И.З. Фишера [25], согласно которому для простого флюида собственный объем атома равен половине объема, приходящегося на один атом жидкости при температуре плавления  $\rho_{bulk}^{(l)} = 3/\pi \sim 0,96$ .

На рис. 6 представлена температурная зависимость доли различных структур  $\lambda$ , полученных по методике, представленной в работе [8], в нанокластере золота, показывающая, что с увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов образующих ГЦК решетку, появляются в структуре нанокластера образования с ГПУ структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера, т.е. косвенно подтверждает существование области «предплавления».

На рис. 7 приведен обратный процесс – охлаждения системы. Анализ температурной зависимости доли различных структур  $\lambda$  показывает, что после прохождения области фазового перехода при охлаждении системы структура нанокластера восстанавливается, но при этом ГПУ структура практически наравне конкурирует с ГЦК структурой. Более наглядно структурные преобразования в нанокластерах обнаруживаются при визуальном исследовании. На рис. 8 представлены мгновенные конфигурации атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах. Видно, что при температуре 293K нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК структурой и поверхностные, которые невозможно распознать. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ атомы. Их наибольшая доля приходится на температурный интервал 1018–1319K и в среднем составляет  $\sim 2,15\%$ . В то же время, доля ГЦК атомов падает и в окрестности фазового перехода (1311K) скачком падает до нуля. После фазового перехода доля нераспознанных атомов колеблется около 100%, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние.

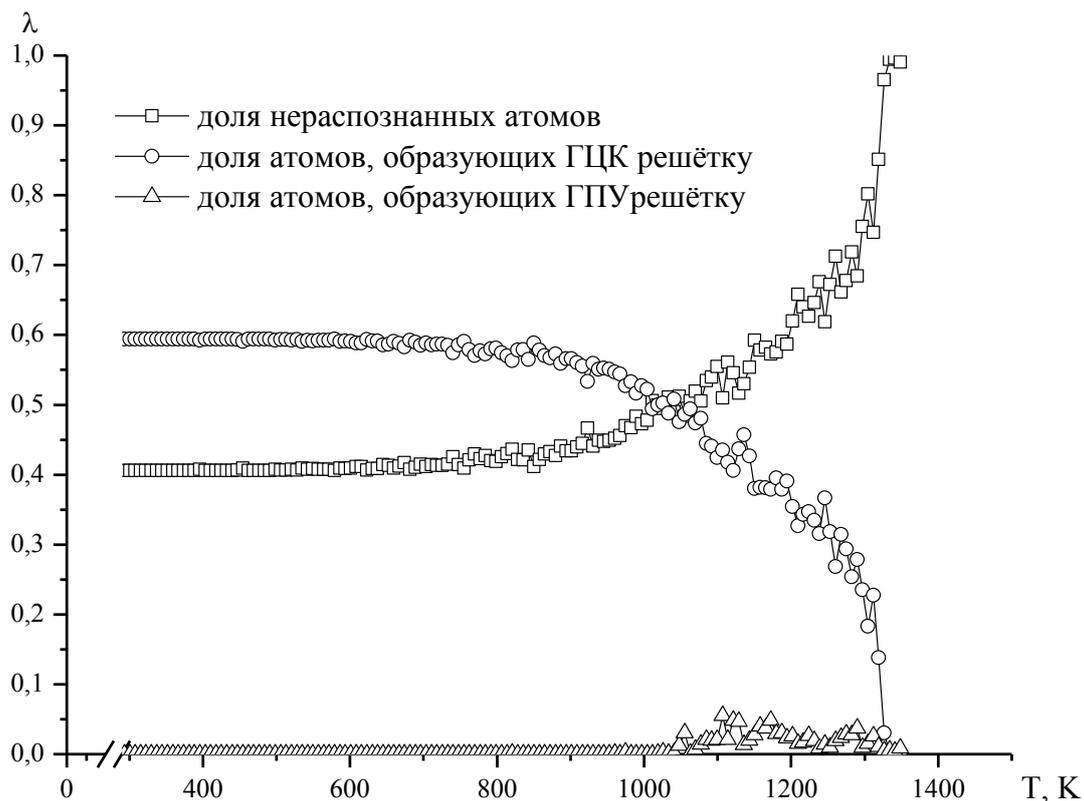


Рис. 6. Температурная зависимость доли различных структур  $\lambda$  в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода (нагревание).

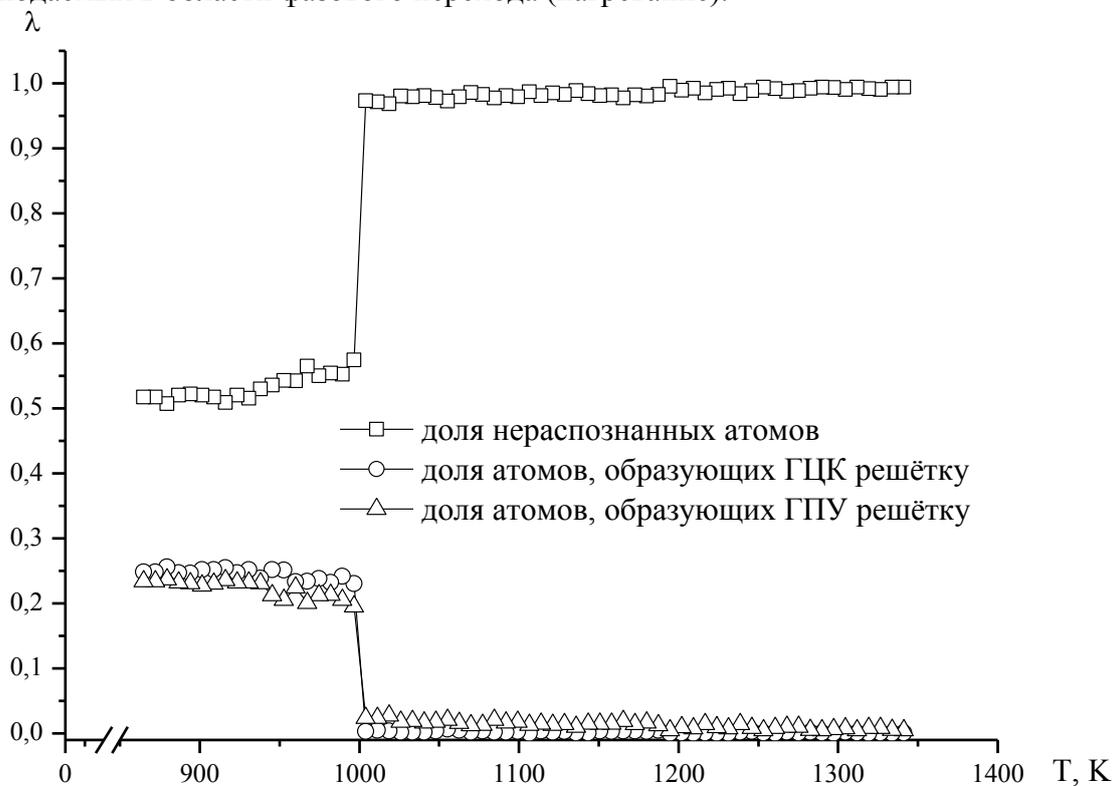


Рис. 7. Температурная зависимость доли различных структур  $\lambda$  в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода (охлаждение).

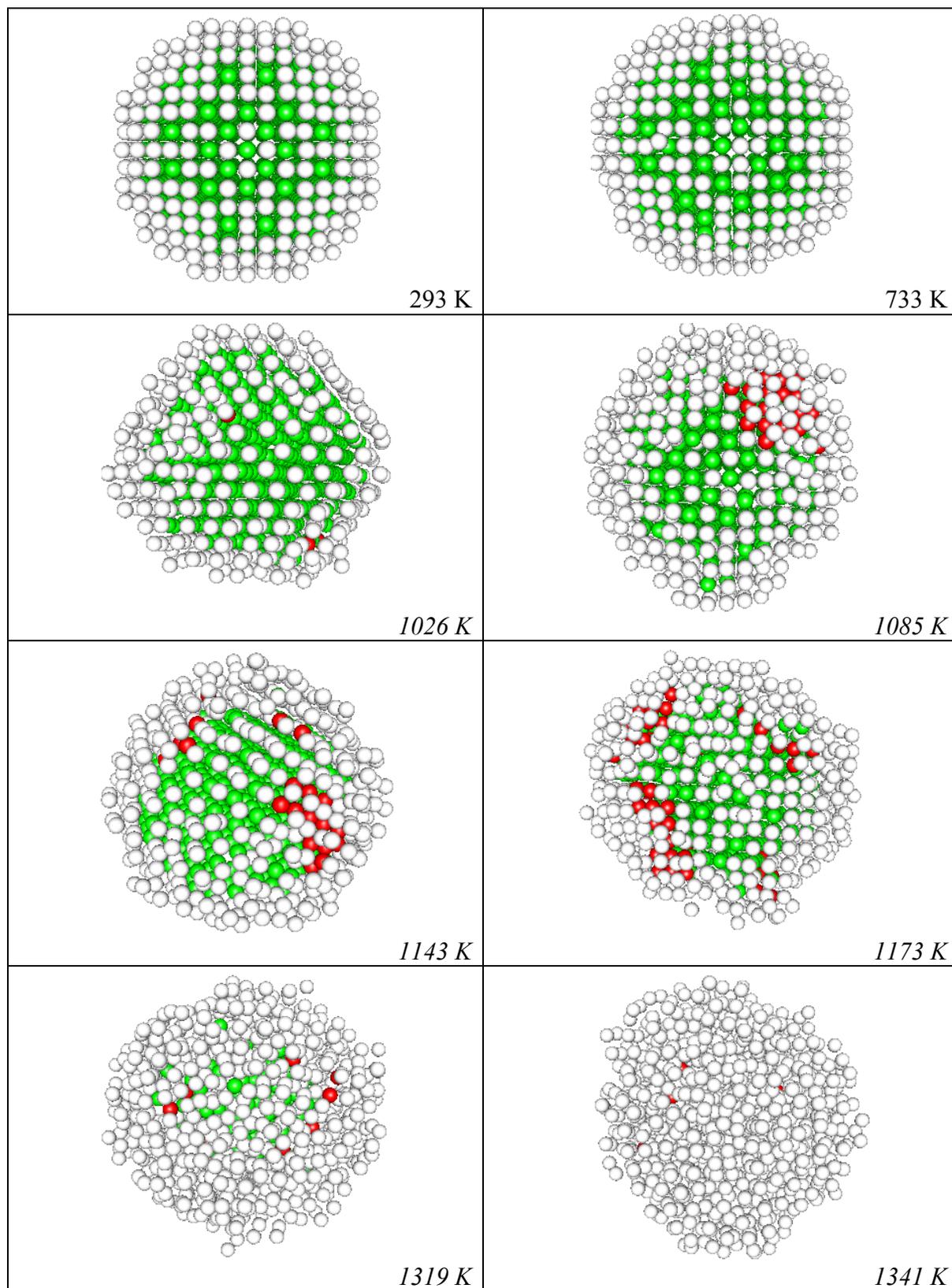


Рис. 8. Структурные превращения в нанокластере  $Au_{1055}$  в процессе нагревания. Зелёный цвет – ГЦК структура, красный цвет – ГПУ структура, белый цвет – структура не распознана.

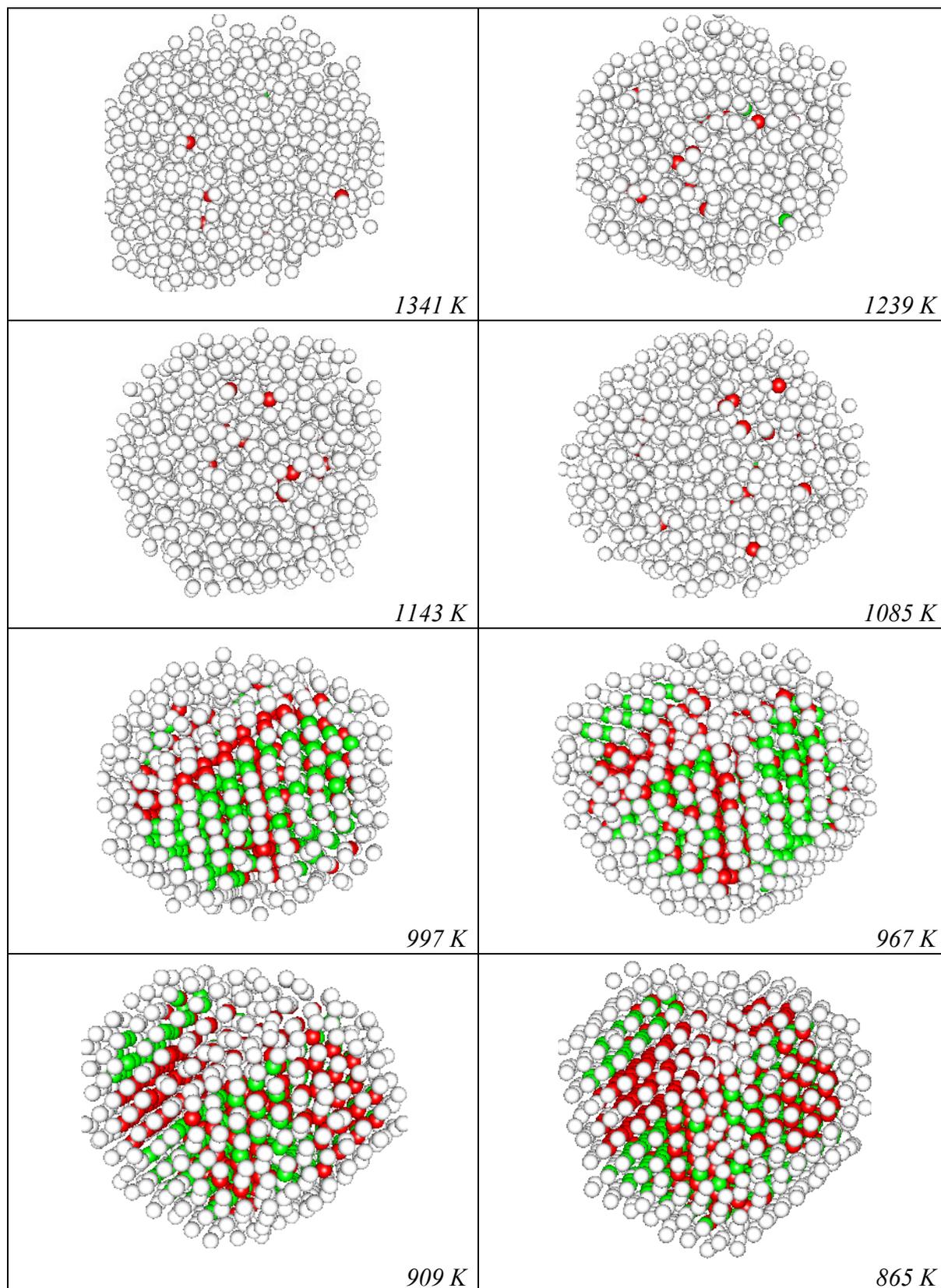


Рис. 9. Структурные превращения в нанокластере  $Au_{1055}$  в процессе охлаждения. Зелёный цвет – ГЦК структура, красный цвет – ГПУ структура, белый цвет – структура не распознана.

На рис. 9 представлен обратный процесс охлаждения того же нанокластера. Видно, что в интервале температур 1341–1085K появляются зародыши ГПУ структуры и небольшое количество ГЦК структуры. Однако при температуре 997K (окрестность точки кристаллизации) происходит резкое увеличение как ГПУ атомов, так и ГЦК атомов приблизительно в равном отношении (см. рис 7). При этом слои ГЦК структуры чередуются со слоями ГПУ структуры, т.е. четко формируются зоны, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

#### **4. Выводы**

На основе моделирования процессов плавления и кристаллизации нанокластеров золота методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта получены следующие результаты:

1. Получены корреляционные радиальные функции нанокластеров золота «до» и «после» плавления, а также после последующей кристаллизации и соответствующие мгновенные конфигурации кластеров. Изучен процесс эволюции структуры нанокластеров золота, построены гистограммы распределения числа атомов  $n$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов «до» и «после» плавления.
2. Установлены температурные границы гистерезиса среднего значения первого координационного числа при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, при этом с увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что соответствует переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию.
3. На основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, для нанокластеров вблизи точки плавления существует область «предплавления», характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой» шубы толщиной  $\delta$ .
4. На примере нанокластера  $Au_{1055}$  показаны структурные превращения в процессе плавления и последующей кристаллизации, количественно определены температурные зависимости доли различных структур  $\lambda$  в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода.
5. В области последующей кристаллизации системы наблюдается возникновение как ГЦК структур, так и ГПУ структур, при этом для исследованных нами систем установлен факт формирование отдельных зон – полосовых структур [26] (см. рис. 9) в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-31593-мол-а и № 13-03-00119-а).*

*Авторы выражают признательность Мясниченко В.С. аспиранту кафедры общей физики ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. П.И. Ползунова», программисту ФГБУН «Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН» за ряд ценных замечаний.*

### **Библиографический список:**

1. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
2. **Metropolis, N.** The Monte Carlo Method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
3. **Lindemann, F.A.** The calculation of molecular vibration frequencies / F.A. Lindemann // *Physikalische Zeitschrift*. – 1910. – 11. – S. 609-612
4. **Борисов, Б.Ф.** Акустические исследования плавления и кристаллизации наноструктурированного декана / Б.Ф. Борисов, А.В. Гартвик, А.Г. Горчаков, Е.В. Черная // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С. 777-782.
5. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Кристаллография*. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
6. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – P. 4950.
7. **Медведев, Н.Н.** Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем, Издательство: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000 г.
8. **Ackland, G.J.** Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation / G.J. Ackland, A.P. Jones // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – I. 5. – P. 054101-1-054104-7.
9. **Сапожников, Ф.А.** Метод адаптивного шаблона для анализа кристаллических структур и дефектов при молекулярно-динамическом моделировании высокоскоростных деформаций / Ф.А.Сапожников, Г.В. Ионов, В.В. Дремов // *Химическая физика*. – 2008. – Т. 27. – № 3. – С. 63-70.
10. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
11. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
12. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster / N.T. Wilson, R.L. Johnson // *Journal of Material Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
13. **Физические величины. Справочник** / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
14. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В.

- Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – №1. – С. 15-22.
15. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
16. **Соколов, Д.Н.** Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.
17. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
18. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №5. – С. 109-112.
19. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
20. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72. – №10. – С.1448-1450.
21. **Юров, В.М.** Толщина поверхностного слоя металлов / В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая // Электронный научный журнал «Современные проблемы науки и образования». – 2012. – № 5. <http://www.science-education.ru/105-r6930>.
22. **Hanszen, K.-J.** Theoretische untersuchungen uber den schmelzpunkt kleiner kugelchen / K.-J. Hanszen // Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei. – 1960. – V. 157. – I. 5. – P. 523-553.
23. **Wronski, C.R.W.** The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.W. Wronski // British Journal Applied Physics. – 1967. – V. 18. – № 12. – P. 1731-1737.
24. **Coombes, C.J.** The melting of small particles of lead and indium / C.J. Coombes // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1972. – V. 2. – №5. – P. 441-449.
25. **Фишер, И.З.** Статистическая теория жидкостей / И.З. Фишер. – М.: Физматгиз, 1961. – 280 с.
26. **Perevezentsev, V.N.** The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics / V.N. Perevezentsev; ed. N. Ridley // Superplasticity. 60 years after Pearson. – London: Bourne Press, 1995. – P. 51-59.

УДК 539.121.8.04

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВЫСОКИХ ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ $Ti_{1-x}Al_xN$ ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ МОЩНОСТИ ИМПУЛЬСНОЙ МАГНЕТРОННОЙ СИСТЕМЫ

Т.О. Сошина

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет», Лысьвенский филиал  
618900, г. Лысьва, ул. Ленина, 2  
soshtanya@rambler.ru*

**Аннотация:** Изучено влияние мощности импульсной магнетронной системы на состав, структуру, физико-механические и трибологические свойства пленок на основе  $Ti_{1-x}Al_xN$ . При оптимальном значении мощности получена поликристаллическая пленка с уникальным комплексом трибомеханических свойств.

**Ключевые слова:** импульсное магнетронное распыление, мощность магнетронной системы, фазовый состав, элементный состав, микроструктура, физико-механические свойства, трибологические свойства.

### 1. Введение

Поликристаллические пленки на основе  $Ti_{1-x}Al_xN$  (пленки  $Ti_{1-x}Al_xN$ ) широко используются для повышения производительности и срока службы режущего инструмента и пар трения (РИ и ПТ) ввиду их высокой твердости, хорошей износостойкости, низкого коэффициента трения, химической инертности и высокой температурной стабильности [1-4]. Однако, одновременное удовлетворение перечисленных требований к пленкам является технологически сложной задачей, связанной с определением оптимальных химического, фазового состава пленки, параметров микрокристаллической структуры, морфологических особенностей поверхности, уровня напряжений на границах раздела пленка/подложка и др., получение которых возможно лишь в узких диапазонах технологических параметров процесса осаждения, являющихся оригинальными для каждой системы осаждения.

Целью настоящей работы является исследование влияния мощности ( $N$ ) импульсной магнетронной системы (ИМС) на параметры структуры, фазовый, элементный состав, микроструктуру, физико-механические и трибологические свойства пленок на основе  $Ti_{1-x}Al_xN$  (пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$ ) и оптимизация процесса получения пленки по мощности ИМС.

### 2. Методика эксперимента

Осаждение пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  осуществляли методом магнетронного распыления двух мишеней из  $Ti$  марки ВТ-1-00 и  $Al$  марки А85. Материал

тестовых образцов ( $12 \times 12 \times 3$  мм) – быстрорежущая сталь Р6М5 с температурой отпуска  $T_{\text{отп}} = 773 \dots 793 \text{ K}$ . Подготовка поверхности образцов: ионная очистка (нагрев до температуры  $773 \text{ K}$ ). Для увеличения адгезионной прочности пленки  $Ti_{1-x}Al_xN$  на подложку предварительно осаждали подслои из  $Ti$ , затем из  $TiN$ .

Рентгеноструктурный анализ пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  проводили на дифрактометре ДРОН-4 в  $Cu K\alpha$  излучении. Микроструктуру сформированных пленок изучали на растровом электронном микроскопе BS 300 с приставкой для микроанализа EDAX Genesis 2000. Физико-механические свойства пленок определяли методом наноиндентации в соответствии с DIN EN ISO 14577-1 с использованием прибора Micro-combi tester с ПО. Трибологические свойства пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  определяли по схеме «палец-диск» на лабораторной машине трения при скорости скольжения  $0,68 \text{ м/с}$ , осевой нагрузке на три пальца  $175 \text{ Н}$  в течение  $15 \text{ мин}$  [5]. Адгезию пленки оценивали по величине SRC – отношение площади скола пленки вокруг отпечатка алмазного конуса Роквелла ( $150 \text{ кгс}$ ) к площади отпечатка в плоскости пленки (метод разработан в ХФТИ). Съемку отпечатка алмазного конуса Роквелла производили на универсальном металлографическом микроскопе Альтами МЕТ5 с ПО.

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

Изменение химического состава пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  при повышении мощности ИМС до  $7,5 \text{ кВт}$  заключается в уменьшении концентрации  $Ti$  от  $80 \text{ ат.}\%$  до  $47 \text{ ат.}\%$  и увеличении концентрации  $Al$  от  $20 \text{ ат.}\%$  ( $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$ ) до  $53 \text{ ат.}\%$  ( $Ti_{0,47}Al_{0,53}N$ ) (ат. %  $Ti$  и  $Al$  показаны без учета  $N_2$ , ввиду незначительных изменений его концентрации при увеличении мощности ИМС), обусловленное различием в коэффициентах распыления  $Ti$  и  $Al$  [3,6].

В процессе осаждения пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  с ростом мощности ИМС изменяется соотношение трех входящих в нее фаз:  $c-TiN$  (с решеткой типа  $NaCl$ ),  $c-AlN$  (с решеткой типа  $NaCl$ ) и  $h-Ti_3Al_2N_2$  (с решеткой типа  $P6_3mc$ ) с уменьшением параметра решетки основной фазы пленки  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Пленка  $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$  с максимальной объемной долей фазы  $TiN$ , направлением преимущественной кристаллографической ориентации (111) и максимальной степенью текстурированности формируется при  $N = 5 \text{ кВт}$ . Объяснением полученного фазового состава пленки  $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$  может являться присутствие алюминия в свободном состоянии в связи с недостаточной энергетической стимуляцией поверхности подложки, необходимой для внедрения атомов  $Al$  в решетку  $TiN$  [6]. Увеличение  $N$

до 5,5 и 6,5 кВт приводит к снижению объемной доли (111)  $TiN$  и росту объемной доли (107)  $Ti_3Al_2N_2$  с фазовым переходом (111)  $TiN \rightarrow$  (107)  $Ti_3Al_2N_2$  и изменением степени текстурированности пленки при достижении  $N = 7 \dots 7,5$  кВт (см. рис. 1).

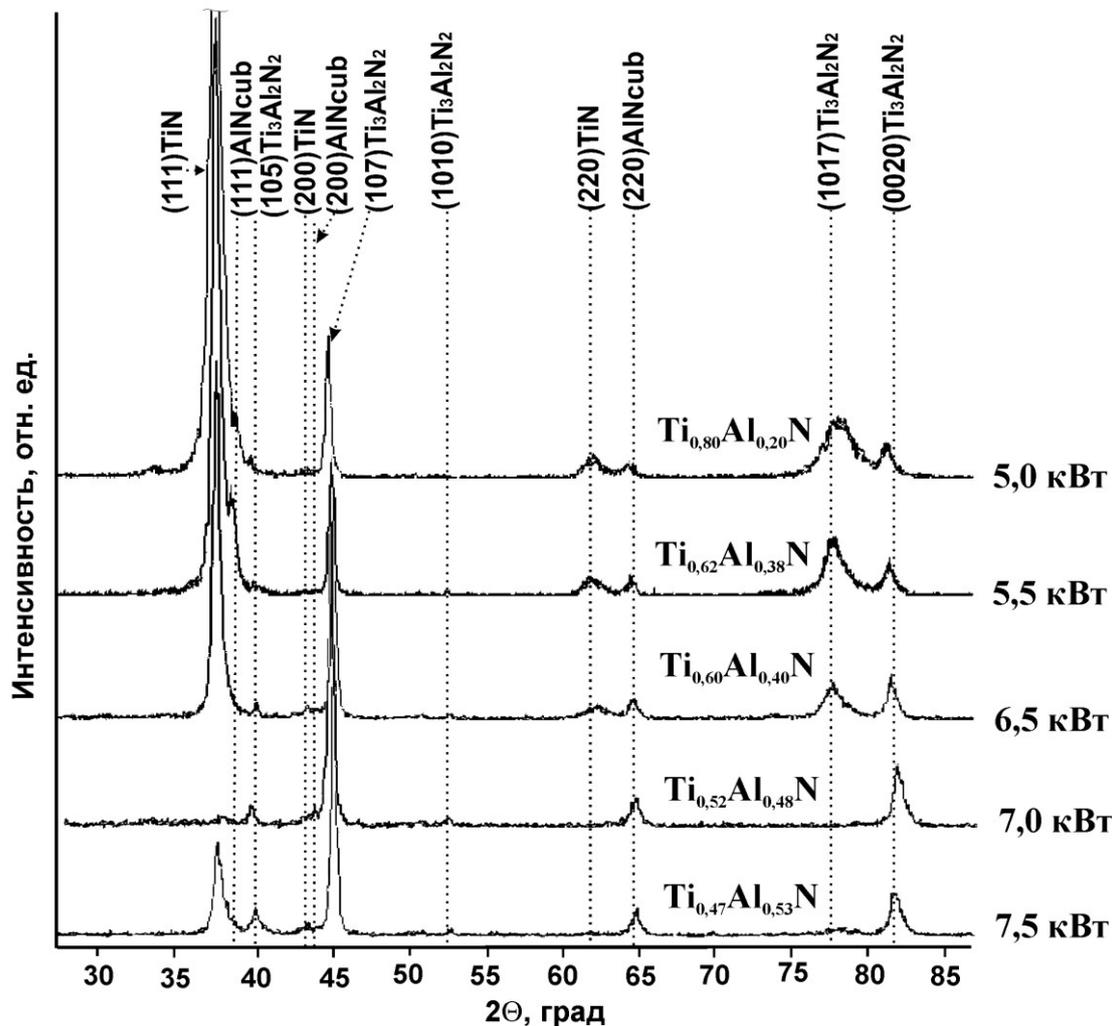


Рис. 1. Сравнительный спектр дифрактограмм ( $Si\ K\alpha$ –излучение) участков пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  на подложках из P6M5 при различной мощности ИМС.

Уменьшение параметра решетки ( $a$ ) основной фазы пленки  $Ti_{1-x}Al_xN$  вследствие роста мощности ИМС от 0,4255 нм до 0,4221 нм для  $c-TiN$  и от 0,3041 нм до 0,2936 нм для  $h-Ti_3Al_2N_2$  вызвано разницей атомарных размеров алюминия (0,143 нм) и титана (0,147 нм), внедрением алюминия в решетку  $TiN$  и замещением атомов титана [6]. Минимальные искажения параметров решеток (среднее отклонение от стехиометрического значения не превышает 0,33%) наблюдаются в пленке  $Ti_{0,52}Al_{0,48}N$ , сформированной при мощности ИМС 7,0 кВт, максимальные в пленке  $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$  – при 5 кВт. Разнонаправленные отклонения положения дифракционных пиков

от табличных значений свидетельствует о присутствии разнородных напряжений в пленках  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Уменьшение уширения пиков фаз ( $\beta$ ) позволяет предположить снижение уровня внутренних напряжений по мере увеличения мощности ИМС (см. Таблицу 1) [7].

Средний размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР), свидетельствует о том, что сформированные пленки  $Ti_{1-x}Al_xN$  имеют нанокристаллическое строение с размером ОКР 5,0...21 нм (см. Таблицу 1). Минимальный размер ОКР соответствует пленке  $Ti_{0,52}Al_{0,48}N$  с преимущественной кристаллографической ориентацией относительно плоскостей (107), сформированной при мощности ИМС 7 кВт.

Таблица 1. Состав и структурные характеристики пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$ :  $T_{11TiN} = \max I_{11TiN} / I_{\sum TiN}$  – отношение максимальной интенсивности рефлекса (111) к суммарной интенсивности рефлексов фазы  $TiN$ ,  $T_{107Ti_3Al_2N_2} = \max I_{107Ti_3Al_2N_2} / I_{\sum Ti_3Al_2N_2}$  – отношение максимальной интенсивности рефлекса (107) к суммарной интенсивности рефлексов фазы  $Ti_3Al_2N_2$ .

$N$ , кВт	$Al$ , ат.%	Фазовый состав, %			Размер ОКР, нм			$T$ (111) $TiN$	$T$ (107) $Ti_3Al_2N_2$	$\beta_{111}^0 / \beta_{107}^0$
		$TiN$	$AlN_{cub}$	$Ti_3Al_2N_2$	$TiN$	$AlN_{cub}$	$Ti_3Al_2N_2$			
5,0	20	66	6	28	14,5	21,0	11,5	0,50	0,12	1,17/0,39
5,5	38	59	14	27	8,5	13,0	13,0	0,34	0,13	0,60/0,40
6,5	40	56	1	43	6,0	11,5	12,0	0,13	0,23	0,55/0,40
7,0	48	10	4	86	5,0	12,5	5,0	0,02	0,27	0,56/0,36
7,5	53	26	9	65	10,5	13,5	5,0	0,04	0,25	0,67/0,37

Полученные, в исследуемом диапазоне мощностей ИМС, пленки  $Ti_{1-x}Al_xN$ , имеют столбчатую микроструктуру, соответствующую «зоне Т» модели Торнтонна [1] и различаются размерами столбцов и их относительной плотностью (см. рис. 2). Пленки  $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$  и  $Ti_{0,62}Al_{0,38}N$  с поверхностной глобулярной структурой, неравномерным строением, низкой когезионной (5 кВт) и адгезионной прочностью формируются при мощности 5 и 5,5 кВт соответственно (см. рис. 2 а, б). Причинами формирования глобулярной структуры пленки, неравномерности поверхности и нарушения сплошности пленки может служить анизотропия скоростей формирования пленки, вызванная неравновесными условиями осаждения, свойственными для ионно-плазменных методов. Увеличение мощности ИМС до 6,5 кВт приводит в формированию ячеистой структуры пленки  $Ti_{0,60}Al_{0,40}N$  со средним размером ячеек 200...500 нм и шириной столбцов 50...200 нм (см. рис. 2 в), обусловленной разнородными

напряжениями в пленке, что подтверждается изменением положения дифракционных пиков фаз. Первичное упорядочение пленки и начало процесса наноструктурирования наблюдается при достижении мощности  $7 \text{ кВт}$ , о чем свидетельствует переход поверхностной ячеистой структуры к плотной равномерно зернистой структуре с размерами зерен и шириной столбцов  $5...50 \text{ нм}$  (см. рис. 2 г). Формирование зерен протекает непрерывно в направлении, перпендикулярном к поверхности подложки. Дальнейшее повышение мощности ИМС до  $7,5 \text{ кВт}$  приводит к увеличению максимальных размеров зерен до  $50...100 \text{ нм}$  и снижению плотности пленки (см. рис. 2 д).

Статистическое распределение размера высот зерен пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  было выполнено на площади  $1 \times 1 \text{ мкм}$  (рис. не приводятся) и показало, что увеличение мощности ИМС приводит к уменьшению среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  от  $39 \text{ нм}$  ( $5 \text{ кВт}$ ) до  $17,5 \text{ нм}$  ( $7 \text{ кВт}$ ).

Анализ результатов механических, трибологических испытаний пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$  (см. Таблицу 2) и сопоставление их с полученными результатами структурных и рентгенофазовых исследований (см. Таблицу 1) показал, что пленки  $Ti_{0,80}Al_{0,20}N$  и  $Ti_{0,62}Al_{0,38}N$  с низким содержанием  $Al$ , глобулярной структурой, минимальной объемной долей фазы  $Ti_3Al_2N_2$  и максимальной шероховатостью обладают низкими физико-механическими свойствами, показателями адгезии к подложке, высоким значением коэффициента трения и массового износа поверхности (см. Таблицу 2). Низкое содержание  $Al$  в указанных пленках не позволяет формироваться на поверхности трения достаточно плотной окисной пленке  $Al_2O_3$ , а слишком развитый микрорельеф поверхности ( $39 \text{ нм}$ ) при низких значениях  $H_\mu$  и  $H/E$  приводят к усилению абразивного влияния продуктов износа пленки, которое проявляется в увеличении глубины дорожки износа ( $550 \text{ нм}$  при  $N = 5 \text{ кВт}$  и  $180 \text{ нм}$  при  $N = 7 \text{ кВт}$ ) и массового износа поверхности пленки в целом (см. Таблицу 2).

Трибомеханические свойства пленки  $Ti_{0,52}Al_{0,48}N$  значительно улучшаются при достижении мощности  $7 \text{ кВт}$  вследствие увеличения содержания  $Al$ , первичного упорядочения ее структуры, увеличения в ней объемной доли фазы  $Ti_3Al_2N_2$ , снижению шероховатости поверхности и уменьшению размера зерен до  $5...50 \text{ нм}$ . Высокие значения  $H/E$  и  $W_e$  (при средних для данных пленок  $W_e = 70\%$  [3]) позволяют полученным пленкам работать в условиях абразивного износа с минимальным  $\Delta t$  и  $\mu$ . Соответствующее максимальной твердости  $40,2 \text{ ГПа}$  значение модуля упругости ( $305,9 \text{ ГПа}$ ) объясняет высокую адгезионную прочность пленки,

так как пленки с низким  $E$  характеризуются минимальными напряжениями на границе пленка/подложка и внутренними напряжениями в системе ввиду лучшего соответствия  $E$  стальной подложки ( $E = 205$  ГПа).

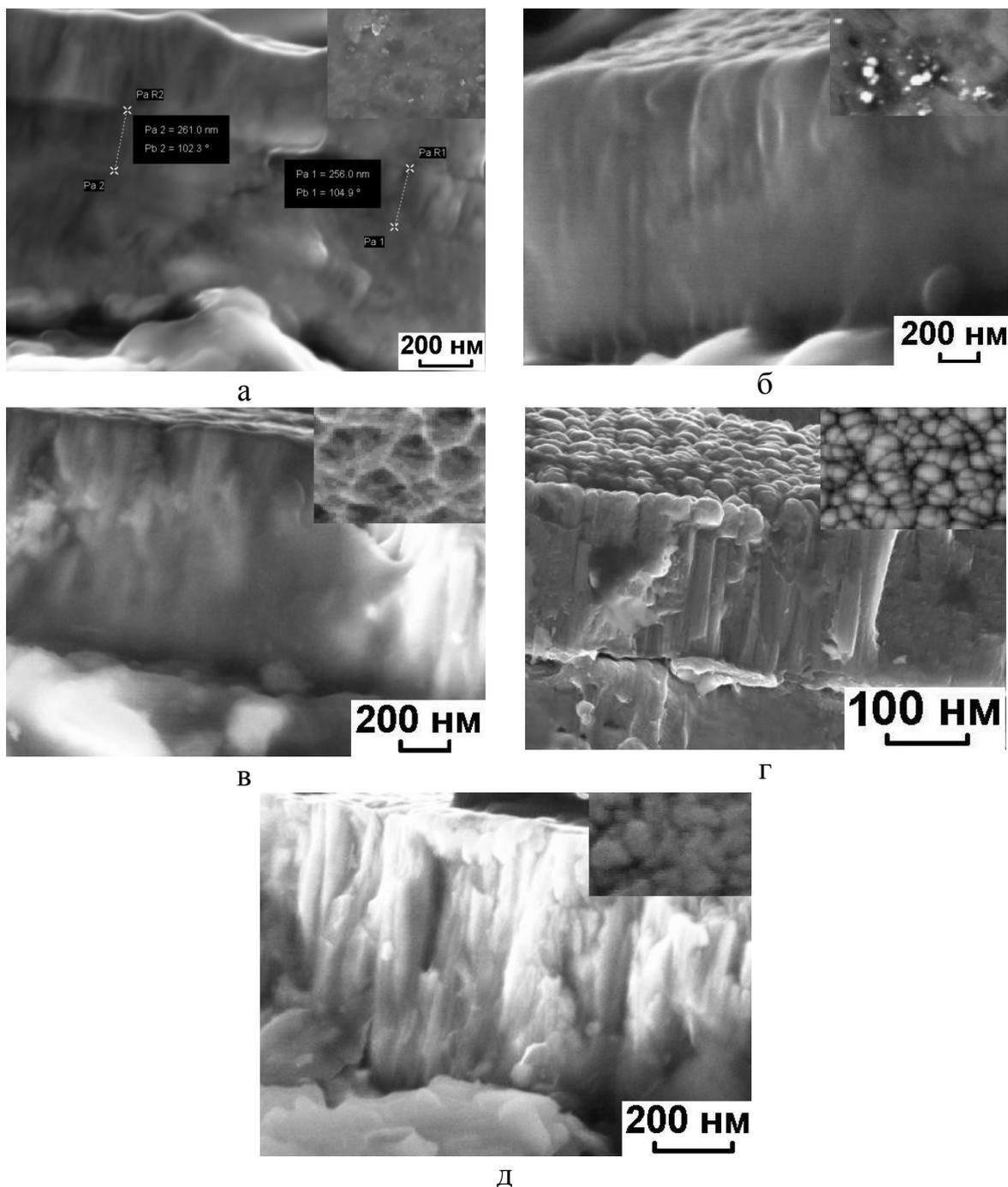


Рис. 2. Микроструктура пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$ , сформированных ИМР при различной мощности ИМС: а) 5,0 кВт; б) 5,5 кВт; в) 6,5 кВт; г) 7,0 кВт; д) 7,5 кВт.

Таблица 2. Физико-механические и трибологические характеристики пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$ :  $H_\mu$  – микротвердость,  $E$  – модуль упругости,  $H/E$  – стойкость пленки к упругой деформации,  $H^3/E^2$  – стойкость пленки к пластической деформации,  $W_e$  – упругое восстановление, SRC – показатель адгезии пленки к подложке,  $\Delta m$  – массовый износ поверхности пленки,  $\mu$  – коэффициент трения.

$N$ , кВт	$H_\mu$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$	$H^3/E^2$	$W_e$ , %	SRC, %	$\Delta m$ , $\times 10^{-3}$ мг	$\mu$
5,0	13,2	216,2	0,065	0,176	31,5	104,5	25,4	0,25
5,5	15,0	207,7	0,077	0,21	40,7	19,2	19,0	0,17
6,5	27,3	301,3	0,097	0,40	46,7	0	14,2	0,13
7,0	40,2	305,9	0,14	1,27	73	0	7,6	0,06
7,5	32,5	314,0	0,110	0,70	66,3	0	11,9	0,08

Дальнейшее увеличение мощности ИМС до 7,5 кВт приводит к уменьшению объемной доли фазы  $Ti_3Al_2N_2$ , увеличению размеров зерна, снижению плотности пленки (см. рис.2 д), и, как следствие, ухудшению ее физико-механических и трибологических свойств.

#### 4. Выводы

Мощность ИМС оказывает существенное влияние на микроструктуру, фазовый, элементный состав и трибомеханические свойства пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Увеличение мощности в исследуемом интервале приводит к:

- уменьшению концентрации  $Ti$  до 47 ат.% и увеличению концентрации  $Al$  до 53 ат.%;
- изменению соотношения объемных долей фаз с переходом от основной кубической фазы (111)  $TiN$  пленки (5 кВт и 5,5 кВт), к основной гексагональной фазе (107)  $Ti_3Al_2N_2$  (7 кВт и 7,5 кВт);
- уменьшению размеров ОКР до 5 нм; снижению дефектности кристаллической решетки основной фазы до  $\Delta a = 0,33\%$ ;
- стабилизации структуры пленки с формированием плотной упорядоченной мелкозернистой структуры.

Изменения в составе и структуре пленок  $Ti_{1-x}Al_xN$ , происходящие при увеличении мощности приводят к многократному росту микротвердости, увеличению адгезионной прочности пленки, стойкости к упругой и пластической деформации, упругого восстановления, снижению коэффициента трения и массового износа поверхности.

Установлено оптимальное значение мощности ИМС – 7 кВт, при котором формируется менее напряженная пленка  $Ti_{0,52}Al_{0,48}N$  с

минимальными дефектами кристаллической решетки, минимальным размером зерна 5...50 нм, плотной зернистой структурой, обладающая комплексом высоких трибологических и физико-механических свойств:  $H_{\mu} = 40$  ГПа,  $E = 305,9$  ГПа,  $H/E = 0,14$ ,  $H^3/E^2 = 1,27$ ,  $W_e = 73\%$ ,  $SRC = 0\%$ ,  $\mu = 0,06$ ,  $\Delta m = 7,6 \times 10^{-3}$  мг.

*Работа выполнена в рамках гранта «Разработка технологии получения высокопрочных наноструктурных конструкционных низкоуглеродистых сталей с износостойкими наноструктурированными покрытиями» (госконтракт № 01201274914, Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по направлению «Поддержка научных исследований, проводимых научными группами под руководством кандидатов наук по научному направлению «Индустрия наносистем» в области «Получение и обработка функциональных наноматериалов».*

### **Библиографический список:**

1. **Кавалейро, А.** Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссон; пер. с англ. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
2. **Barshilia, H.C.** Deposition of  $TiAlN$  coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering / H.C. Barshilia, K. Yogesh, K.S. Rajam // Vacuum. – 2009. – V. 83. – I. 2. – P. 427-434.
3. **Musil, J.** Superhard nanocomposite  $Ti_{1-x}Al_xN$  films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, H. Hruby // Thin Solid Films. – 2000. – V. 365. – I. 1. – P. 104-109.
4. **Shetty, A.R.** Effect of deposition angle on the structure and properties of pulsed-DC magnetron sputtered  $TiAlN$  thin films / A.R. Shetty, A. Karimi, M. Cantoni // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – I. 13. – P. 4262-4270.
5. **Каменева, А.Л.** Методики изучения трибологических характеристик пленок / А.Л. Каменева, Д.М. Караваев, Н.В. Пименова // Технология металлов. – 2012. – № 2. – С. 34-38.
6. **PalDey, S.** Single layer and multilayer wear resistant coatings of  $(Ti, Al)N$ : a review / S. PalDey, S.C. Deevi // Materials Science and Engineering. – 2003. – V. 342. – I. 1-2. – P. 58-79.
7. **Каменева, А.Л.** Улучшение износостойких и антифрикционных пленок на основе  $TiN$  путем оптимизации технологии их формирования методом магнетронного распыления / А.Л. Каменева, Д.М. Караваев, Т.О. Сошина // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2012. – № 3. – С. 34-38.

УДК 539.2:530.145

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛОВ С ЛОКАЛЬНЫМИ ДЕФЕКТАМИ.  
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЁТ В РАМКАХ МОДЕЛЕЙ  
ОРБИТАЛЬНО-СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА И  
МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА С КОМПЕНСАЦИЕЙ  
ОБОРВАННЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ**

А.М. Стебеньков, Н.А. Стебенькова

Волгоградский государственный технический университет  
400131, Волгоград, Россия, пр. Ленина, 28  
stebenkov@inbox.ru

**Аннотация:** Спектр одноэлектронных состояний (СОС) ковалентных и ионно-ковалентных кристаллов (C, Si, Ge, BN, BP, AlN, AlP и GaP) рассчитан по схеме MNDO с использованием симметрично расширенных моделей а) орбитально-стехиометрического кластера (ОСК) и б) молекулярного кластера с замыканием оборванных валентностей атомами водорода (МК-Н). Расчет проведен для кристаллов как идеальных, так и с локальными дефектами замещения. Показано, что обе модели приводят к качественно совпадающим результатам.

**Ключевые слова:** спектр одноэлектронных состояний, квантовомеханический расчет, ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы, локальные дефекты.

## 1. Введение.

Ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы с тетраэдрической (алмазоподобной) структурой представляют большой интерес для микро- и наноэлектроники. Их электрофизические свойства, в частности, энергетический спектр электронов, существенно зависят от степени чистоты кристаллической структуры (от её «идеальности»), и более того, путём введения в неё дефектов замещения, может осуществляться модификация СОС соответствующих кристаллов (см. таблицу 1).

Таблица 1. Схема возможных дефектов замещения.

Кристалл	Атомы замещения
C	Be, B, N
Si	C, N, Al, P
Ge	C, N, Si, P, Ga, As
BN	Be, C
BP	Be, C, Mg, Al, Si
AlN	Be, B, C, Mg, Si
AlP	Be, B, C, Mg, Si
GaP	Be, B, C, Mg, Al, Si, Ca, Ge

В данной работе рассчитаны и проанализированы спектры одноэлектронных состояний (СОС) тетраэдрических кристаллов алмаза (C), кремния (Si), германия (Ge), нитрида бора (BN), фосфида бора (BP),

нитрида алюминия ( $AlN$ ), фосфида алюминия ( $AlP$ ) и фосфида галлия ( $GaP$ ) как с идеальной структурой, так и с дефектами замещения внутриобъемного центрального атома (ЦА), на атомы, ковалентный радиус которых не превышает (иначе такое замещение было бы невозможно) ковалентный радиус замещаемого ЦА (см. Таблицу 1).

## 2. Методика расчета.

Расчёт проводился в рамках моделей орбитально-стехиометрического кластера (ОСК) [1] и молекулярного кластера с замыканием оборванных валентностей одновалентными псевдоатомами [2] (в качестве которых были выбраны атомы водорода) (рис. 1).

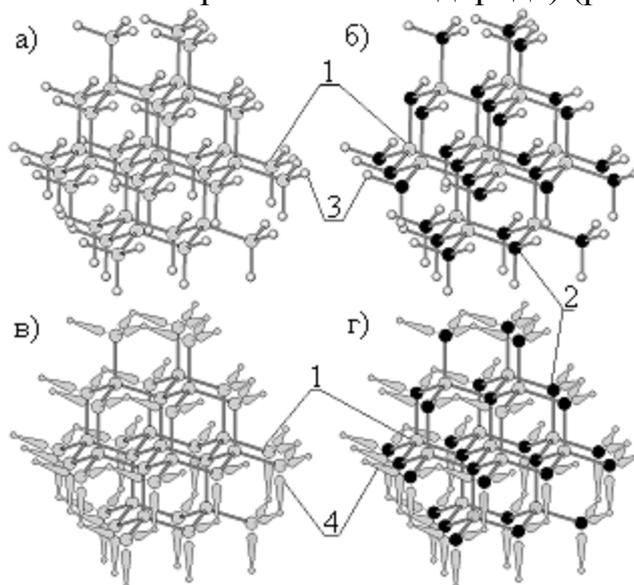


Рис. 1. Кластерные модели элементов объёма тетраэдрических кристаллов, содержащих вокруг ЦА три сферы соседей: а) модель МК-Н кристалла типа  $A^{IV} A^{IV}$ ; б) модель МК-Н кристалла типа  $A^{III} B^V$ ; в) модель ОСК кристалла типа  $A^{IV} A^{IV}$ ; г) модель ОСК кристалла типа  $A^{III} B^V$ : 1 – атом  $A$ ; 2 – атом  $B$ ; 3 – граничные атомы водорода; 4 – граничный псевдоатом  $\bar{A}$ .

В обоих случаях кластеры выбирались симметрично расширенными относительно ЦА, поэтому их точечная симметрия была максимально высокой (группа симметрии кластера является подгруппой группы симметрии кристалла  $T_d$  [3]). В ОСК и МК-Н входили три сферы соседей вокруг ЦА, оборванные валентности атомов третьей сферы замыкались атомами водорода (МК-Н) или (в случае ОСК) псевдоатомами  $\bar{A}$  четвертой сферы, отличающимися от реального атома  $A$  (кристалла  $AA$  или  $AB$ ) тем, что  $\bar{A}$  вносит в базис атомных орбиталей (АО) системы одну или две гибридные ( $sp^3$ )-АО (ГО), ориентированные в сторону соответствующего соседнего внутрикластерного атома  $B$  (в случае чисто ковалентного кристалла  $B \equiv A$ ) третьей сферы. В ОСК каждая граничная ГО вносит в

систему число электронов<sup>1</sup> (и такой же заряд остова), равное  $\bar{Z}_A = \frac{1}{4} Z_A$  ( $Z_A$  – заряд остова атома  $A$ ). В результате атомарный, орбитальный, электронный и остовный (ОЭО) состав ОСК в точности оказывается таким же, как для моделируемого кристалла. Для ОСК, выбранного нами размера ОЭО – состав соответствует  $A_{28}B_{28}$  (28 формульных единиц). Отметим, что в случае моделирования чисто ковалентных кристаллов число включенных в базис ОСК-модели  $sp^3$ -ГО совпадает с количеством атомов водорода, замыкающих атомы третьей сферы модели МК-Н, и для обеих моделей число заполненных молекулярных орбиталей (имитируют валентную зону проводника) одинаково. Что же касается ионно-ковалентных кристаллов состава  $AB$ , то в случае модели ОСК ситуация, касающаяся ОЭО – состава, такая же как при моделировании чисто ковалентных структур, а для модели МК-Н для того, чтобы кластер был электронейтрален и имел полностью заполненные состояния, отвечающие орбиталям атома  $B$  (именно они соответствуют валентной зоне кристалла), число атомов  $H$ , замыкающих  $(2p+1)$ -ю (нечетную) сферу атомов вокруг ЦА « $A$ » определяется выражением [4]:

$$N_H = \bar{N} - [m(1 + n_2 + n_4 + \dots + n_{2p}) + (\bar{m} - m)(n_1 + n_3 + \dots + n_{2p+1})], \quad (1)$$

где  $\bar{m} = 8$  – число валентных электронов, приходящееся на пару атомов  $AB$ ;  $m$  – валентность атома « $A$ »;  $n_i$  – число атомов на  $i$ -ой сфере (для алмазоподобных структур  $n_1 = 4$ ,  $n_2 = 12$ ,  $n_3 = 24$ );  $\bar{N} = 2\bar{n}(n_1 + n_3 + \dots + n_{2p+1})$  – число валентных электронов, заполняющих связывающие состояния, соответствующие орбиталям атомов « $B$ » ( $\bar{m} = 4$  – число орбиталей валентной оболочки атома « $B$ »). В случае ионно-ковалентного кристалла типа  $A^{III}B^V$  для трёхсферной МК-Н модели число атомов водорода, замыкающих 3-ю сферу  $N_H(2p+1=3) = 45$ .

В [4] показано, что для МК-Н большего размера, чем трёхсферный, результаты расчета распределения эффективных зарядов на атомах внутренней («объёмной») части кластера и характер СОС идентичны трёхсферному, поэтому в данной работе кластеры большего размера не рассматривались. Межатомные расстояния в рассматриваемых структурах выбирались равными их экспериментальным значениям [5].

Расчёты выполнены в рамках полуэмпирической схемы MNDO [6] в валентном базисе для всех структур, кроме кристаллов германия и кремния, для которых использована процедура MNDO/PM-3 [7-8] (в этой

---

<sup>1</sup> При моделировании чисто ковалентного кристалла  $\bar{Z}_A = 1$ , а для кристалла  $A^{III}B^V$   $\bar{Z}_A = 3/4$ .

расчётной схеме полуэмпирические параметры для атомов *Si* и *Ge* более предпочтительны). Результаты расчётов зарядов на атомах различных координационных сфер представлены в таблице 2. Типичные СОС (в качестве которых выбраны СОС кристаллов алмаза и нитрида бора), полученные с использованием моделей МК-Н и ОСК показаны на рис. 2, 3. Таблица 2. Заряды на атомах центральном ( $q_0$ ), 1-ой ( $q_1$ ), 2-ой ( $q_2$ ) и 3-ей ( $q_3$ ) координационных сфер кристаллов  $A^{IV}A^{IV}$  и  $A^{III}B^V$ , рассчитанные для моделей ОСК и МК-Н.

Кристалл	ЦА	Модель							
		ОСК				МК-Н			
		$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$	$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$
Алмаз	<i>C</i>	-0,04	0,12	0,08	0,11	0,00	0,00	-0,07	-0,08
	<i>Be</i>	-0,08	0,06	0,10	0,11	-0,04	-0,07	-0,04	-0,08
	<i>B</i>	-0,48	0,16	0,08	0,07	-0,35	0,05	-0,06	-0,08
	<i>N</i>	-0,04	0,18	0,07	0,10	0,02	-0,01	-0,07	-0,09
Кремний	<i>Si</i>	0,22	0,25	0,22	0,00	-0,14	-0,15	-0,09	0,10
	<i>C</i>	0,55	0,22	0,20	0,00	0,28	-0,15	-0,11	0,10
	<i>N</i>	0,34	0,34	0,20	-0,01	0,20	-0,11	-0,11	0,10
	<i>Al</i>	-0,48	0,33	0,23	0,01	-0,87	-0,04	-0,07	0,11
Германий	<i>P</i>	1,21	0,19	0,18	-0,01	0,57	-0,19	-0,13	0,09
	<i>Ge</i>	0,08	0,10	0,03	-0,03	-0,24	-0,26	-0,19	0,07
	<i>C</i>	0,77	0,07	0,02	-0,05	0,54	-0,27	-0,23	0,06
	<i>N</i>	0,37	0,17	0,02	-0,05	0,19	-0,20	-0,22	0,06
	<i>Si</i>	0,56	0,08	0,04	-0,05	0,08	-0,28	-0,20	0,07
	<i>P</i>	1,27	0,02	0,00	-0,05	0,64	-0,32	-0,23	0,06
	<i>Ca</i>	0,72	0,03	0,05	-0,05	-0,71	-0,23	-0,18	0,08
Нитрид бора	<i>As</i>	1,02	0,05	0,01	-0,05	0,57	-0,30	-0,23	0,06
	<i>B</i>	0,01	0,09	0,03	0,20	0,06	0,05	-0,08	-0,22
	<i>Be</i>	0,01	0,07	0,03	0,21	0,01	-0,01	-0,08	-0,20
Фосфид бора	<i>C</i>	0,37	0,07	0,02	0,20	0,45	0,02	-0,09	-0,23
	<i>B</i>	0,14	-0,05	0,14	0,14	0,19	-0,11	0,09	-0,17
	<i>Be</i>	0,31	-0,13	0,13	0,15	0,34	-0,19	0,10	-0,16
	<i>C</i>	0,19	-0,01	0,12	0,14	0,27	-0,10	0,08	-0,17
	<i>Mg</i>	0,76	-0,24	0,14	0,15	0,76	-0,30	0,10	-0,16
	<i>Al</i>	0,78	-0,26	0,16	0,14	0,92	-0,34	0,12	-0,18
Нитрид алюминия	<i>Si</i>	1,84	-0,57	0,17	0,14	1,97	-0,69	0,14	-0,17
	<i>Al</i>	0,45	-0,30	0,49	-0,02	0,65	-0,48	0,50	-0,41
	<i>Be</i>	0,15	-0,25	0,49	-0,02	0,24	-0,45	0,50	-0,40
	<i>B</i>	0,26	-0,28	0,50	-0,02	0,34	-0,42	0,51	-0,41
	<i>C</i>	0,56	-0,33	0,48	-0,02	0,61	-0,47	0,50	-0,41
	<i>Mg</i>	0,56	-0,33	0,48	-0,02	0,64	-0,53	0,50	-0,39
	<i>Si</i>	1,28	-0,45	0,48	-0,03	1,43	-0,63	0,47	-0,41

Продолжение Таблицы 2.

Кристалл	ЦА	Модель							
		ОСК				МК-Н			
		$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$	$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$
Фосфид алюминия	<i>Al</i>	1,06	-0,89	0,94	-0,19	1,22	-1,04	1,00	-0,55
	<i>Be</i>	0,55	-0,77	0,90	-0,16	0,66	-0,93	0,98	-0,53
	<i>B</i>	0,48	-0,71	0,91	-0,18	0,57	-0,84	0,97	-0,54
	<i>C</i>	0,49	-0,63	0,88	-0,17	0,69	-0,84	0,95	-0,53
	<i>Mg</i>	0,68	-0,78	0,92	-0,18	0,76	-0,97	0,99	-0,53
	<i>Si</i>	1,90	-1,09	0,93	-0,18	1,97	-1,27	0,99	-0,54
Фосфид галлия	<i>Ga</i>	0,78	-0,33	0,28	0,02	0,79	-0,35	0,14	-0,20
	<i>Be</i>	0,74	-0,29	0,28	0,02	0,76	-0,35	0,15	-0,20
	<i>B</i>	0,61	-0,22	0,28	0,00	0,64	-0,25	0,14	-0,21
	<i>C</i>	0,84	-0,26	0,28	0,00	1,03	-0,37	0,14	-0,20
	<i>Mg</i>	0,74	-0,27	0,29	0,01	0,79	-0,35	0,15	-0,20
	<i>Al</i>	1,23	-0,40	0,30	0,00	1,29	-0,45	0,16	-0,22
	<i>Si</i>	1,93	-0,56	0,29	0,00	1,98	-0,64	0,16	-0,21
	<i>Ca</i>	0,70	-0,30	0,28	0,02	0,71	-0,35	0,15	-0,20
	<i>Ge</i>	2,05	-0,61	0,30	0,01	2,13	-0,70	0,16	-0,21

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Обе модели в целом качественно правильно отражают зарядовое распределение в тетраэдрических кристаллах, причём в бинарных структурах стехиометрия кристалла передаётся более надёжно, чем в чисто ковалентных структурах;
2. Замещение ЦА как в ковалентных, так и в ионно-ковалентных кристаллах на атомы, валентность которых превышает валентность ЦА ( $N \rightarrow C$ ;  $N \rightarrow Si$ ;  $P \rightarrow Si$ ;  $N \rightarrow Ge$ ;  $P \rightarrow Ge$ ;  $As \rightarrow Ge$ ;  $C \rightarrow B$ ;  $Si \rightarrow B$ ;  $C \rightarrow Al$ ;  $Si \rightarrow Al$ ;  $C \rightarrow Ga$ ;  $Si \rightarrow Ga$ ) приводит к увеличению эффективного заряда ЦА, поскольку атом дефекта вносит «избыточный» электрон, делокализуемый по кристаллу. Состояние этого электрона характеризуется величинами энергий  $\varepsilon_d$  (донорные уровни), лежащими в запрещённой энергетической щели (ЗЭЩ) полупроводника, ближе к границе зоны вакантных состояний (ЗВС) (см. рис. 2 и 3). Рассчитанные величины степеней внедрения этих состояний в ЗЭЩ (в % от величины ЗЭЩ) представлены в таблице 3. Из данных таблицы 3 и рис. 2, 3 следует, что в рамках модели ОСК ситуация возникновения акцепторных состояний в ЗЭЩ (по близости энергий  $\varepsilon_d$  к верхней границе ЗЭЩ) передаётся более реалистично.
3. Изовалентное замещение ЦА ( $C \rightarrow Si$ ;  $Si \rightarrow Ge$ ;  $B \rightarrow Al$ ;  $Al \rightarrow B$ ;  $B \rightarrow Ga$ ;

$Al \rightarrow Ga$ ;  $C \rightarrow Ge$ ) на «менее металлический» атом (с большим порядковым номером) приводит к увеличению положительного заряда  $q_0$  того атома, который оказывается в центре кластера. Такое замещение не приводит к появлению в ЗЭЩ дополнительных состояний. При этом, однако, в ковалентных структурах смещаются границы зон занятых и вакантных состояний. Так в кремнии и германии  $C \rightarrow Si$  и  $C \rightarrow Ge$  замещение сдвигает верхнюю границу зоны занятых состояний (ЗЗС) на 4% и на 25% соответственно в область меньших энергий; при этом нижняя граница (ЗВС) смещается на 30% (для германия) в область более высоких энергий (по данным расчёта ОСК-модели). В случае же замещения  $Si \rightarrow Ge$  результаты расчёта ОСК-модели указывают на смещение верхней границы ЗЗС на 20% в область меньших энергий и нижней границы ЗВС на 35% в область больших энергий.

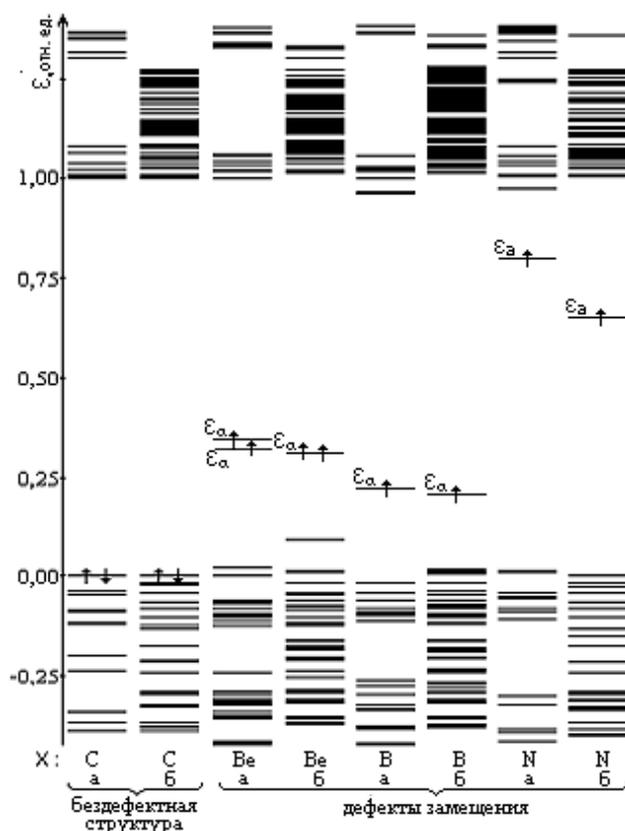


Рис. 2. СОС<sup>2)</sup> кристалла алмаза – идеального и с локальными дефектами замещения ЦА на атом  $X$ , рассчитанные методом MNDO в рамках моделей ОСК (а) и МК-Н (б) (в бездефектном кристалле  $X \equiv C$ ).

<sup>2)</sup> Уровни энергии, соответствующие границам запрещенной энергетической щели бездефектного кристалла для обеих моделей совмещены;  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_\alpha$  – уровни энергии акцепторных и донорных состояний соответственно, обусловленные дефектами замещения.

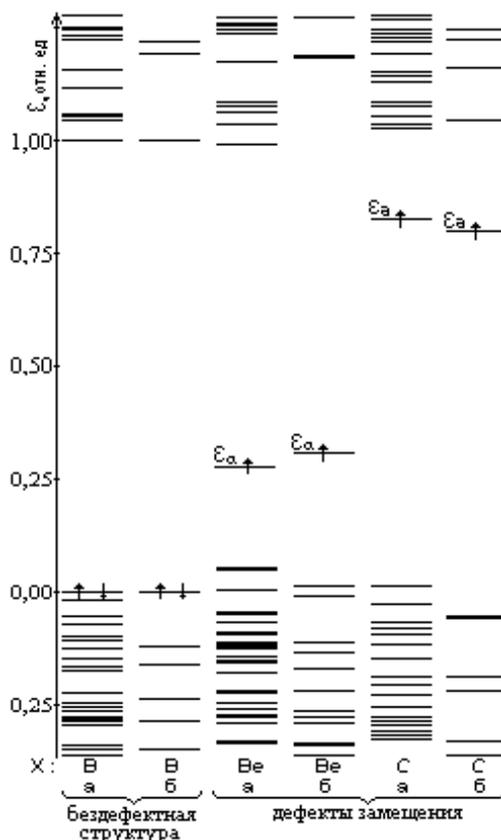


Рис. 3. СОС кристалла нитрида бора – идеального и с дефектами замещения ЦА на атом  $X$ , рассчитанные методом MNDO в рамках моделей ОСК (а) и МК-Н (б) (в бездефектном кристалле  $X \equiv B$  см. сноску к рис. 2).

Таблица 3. Степени внедрения в ЗЭЩ (в % относительно величины ЗЭЩ) акцепторных и донорных состояний, обусловленных дефектами замещения, рассчитанные с использованием моделей ОСК и МК-Н.

Состояние	Тип замещения	Кристалл	Модель	
			ОСК	МК-Н
Акцепторное замещение	$Be \rightarrow C$	$C$	33	31
	$B \rightarrow C$		22	20
	$Al \rightarrow Si$	$Si$	50	34
	$Ca \rightarrow Ge$	$Ge$	49	20
	$Be \rightarrow B$	$BN$	27	31
	$Be \rightarrow B$		29	42
	$Mg \rightarrow B$	$BP$	30	42
	$Be \rightarrow Al$		29	31
	$Mg \rightarrow Al$	$AlN$	33	31
	$Be \rightarrow Al$		26	37
	$Mg \rightarrow Al$	$AlP$	28	37
	$Be \rightarrow Ga$		25	38
	$Mg \rightarrow Ga$	$GaP$	28	38
	$Ca \rightarrow Ga$		25	38

Продолжение Таблицы 3.

Состояние	Тип замещения	Кристалл	Модель	
			ОСК	МК-Н
Донорное замещение	$N \rightarrow C$	$C$	20	35
	$N \rightarrow Si$	$Si$	38	32
	$P \rightarrow Si$		43	35
	$N \rightarrow Ge$	$Ge$	32	75
	$P \rightarrow Ge$		38	64
	$As \rightarrow Ge$		27	74
	$C \rightarrow B$	$BN$	17	20
	$C \rightarrow B$	$BP$	30	35
	$Si \rightarrow B$		28	36
	$C \rightarrow Al$	$AlN$	32	48
	$Si \rightarrow Al$		18	33
	$C \rightarrow Al$	$AlP$	28	51
	$Si \rightarrow Al$		28	49
	$C \rightarrow Ga$	$GaP$	49	66
	$Si \rightarrow Ga$		31	46
	$Ge \rightarrow Ga$		30	45

### Библиографический список:

1. **Литинский, А.О.** Квазимолекулярные модели хемосорбции и поверхностных структур: дис...докт. хим. наук: защищена 15.01.87 / Литинский Аркадий Овсеевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1987. – 344 с.
2. **Закис, Ю.Р.** Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин и др. – Рига: Зинатне, 1991. – 382 с.
3. **Бирман, Дж.** Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел / Дж. Бирман: в 2 т.; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 387с.
4. **Литинский, А.О.** Энергетические состояния электронов в ковалентных и ионно-ковалентных кристаллах с локальными дефектами замещения. Неэмпирический расчет в рамках высокосимметричных кластерных моделей / А.О. Литинский, А.М. Стебеньков // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. – Волгоград: Изд-во ВолгГТУ, 2007. – №6 (32). – С. 27-33.
5. **Пенкаля, Т.** Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
6. **Минкин, В.И.** Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов на Дону: Изд-во «Феникс», 1997. – 560 с.
7. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Methods / J.J.P. Stewart // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 209-220.
8. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Methods / J.J.P. Stewart // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 221-264.

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

## АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ЧАСТИЧНОГО РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

Н.П. Углев

*ПНИПУ, Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
614990, Пермь, Комсомольский пр., 29  
ООО «КЦН «Матрица»»  
614016, Пермь, ул. Куйбышева, 47  
ouglev@mail.ru*

**Аннотация:** Проведён критический анализ экспериментов по расслоению бинарных металлических расплавов в капиллярах. Представлены новые экспериментальные данные, позволяющие в совокупности со старыми результатами сформулировать вывод о том, что эффект расслоения может быть объяснён только при условии качественно иного взгляда на структуру и свойства металлических расплавов, или жидкости вообще.

**Ключевые слова:** *расслоение; капилляры; скорость осаждения; кластеры; структура расплава.*

Более четверти века назад были опубликованы работы И.В. Гаврилина и др. [1,2] по частичному расслоению бинарных металлических расплавов в кварцевых или алундовых капиллярах. Эти исследования позволили сформулировать основной вывод: при выдержке расплава в вертикальных капиллярах распределение концентрации тяжёлого компонента по длине капилляра зависит от высоты, не зависит от диаметра, обратным образом связано с температурой и стремится к определённому пределу при увеличении длительности эксперимента. Чем больше высота капилляра и ниже температура процесса, тем больше достигаемая разность концентраций по концам капилляра. Но при фиксированной высоте капилляра достигаемая разность концентраций стремится к пределу при любом увеличении длительности эксперимента.

Основной массив данных получен в экспериментах со сплавами  $Sn - Pb$ , однако, аналогичные результаты известны и для других металлических систем.

На рис. 1 воспроизведены результаты одного из экспериментов И.В. Гаврилина - представлены практически равновесные (предельные) зависимости распределения свинца по высоте капилляра при различных температурах.

Учитывая проходившую в то время дискуссию по свойствам и строению эвтектических (и других) расплавов, является странным, что эти эксперименты не получили в своё время адекватной оценки и практически никак не были обсуждены в печати, несмотря на то, что их результаты не столько внести ясность в обсуждаемые вопросы, сколько запутали ситуацию в ещё большей степени в связи с тем, что полученные данные не

могут быть объяснены на основе существующих представлений о структуре и свойствах металлических расплавов.

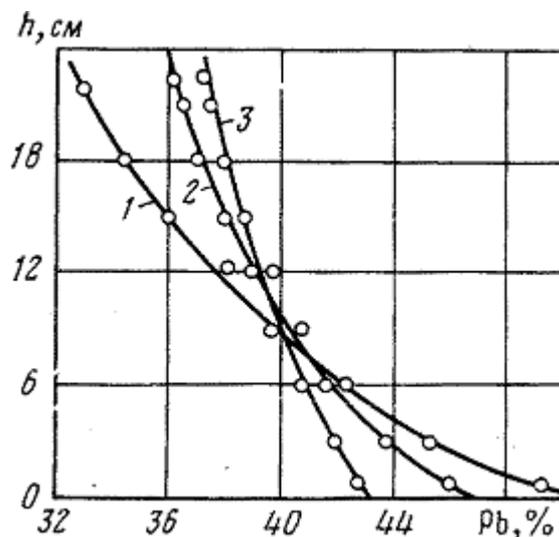


Рис. 1. Влияние температуры на распределение свинца по высоте капилляра для сплава 60% олова, 40% свинца мас. (60 мин.). 1 – 200°C, 2 – 250°C, 3 – 350°C.

Очевидно, что механизм расслоения должен быть связан с движением под действием гравитационного или центробежного [3] поля сил атомов расплава, или так называемых «кластеров» – динамически существующих группировок одноимённых атомов, существующих, возможно, в жидких металлах. Проведём вычисления скорости расслоения сплава  $Sn + 40\%Pb$  мас. [1, 2] по механизмам, связанным с движением атомов или кластеров, составляющих расплав и имеющих различную плотность. Поскольку, как показывают вычисления, расхождения вычисленных и экспериментальных значений составляют несколько порядков величины, для теоретических расчетов нами были использованы предельные значения параметров, дающие максимально возможное приближение к экспериментальным данным.

Простая оценка по формуле Стокса (1) показывает, что осаждение (или всплытие) отдельных атомов не обеспечивает кинетические параметры процесса (разность концентраций по высоте капилляра 10–15% мас. за 1–2 часа эксперимента) – расхождение величин составляет 11–12 порядков:

Подставляя в формулу Стокса радиус атома свинца ( $r$ , м, вычисленный из величины атомного объёма в точке плавления [4]), с учётом вязкости олова ( $\eta$ )  $\approx 1,4$  снз при температуре 400°C [5], получим оценку скорости осаждения атома ( $v$ , м/с):

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} = \frac{2 \cdot (1,62 \cdot 10^{-10})^2 \cdot (10^4 - 7 \cdot 10^3) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ м/с} \quad (1)$$

Здесь  $\rho_1 \approx 10^4 \text{ кг/м}^3$  и  $\rho_2 \approx 7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  – плотности жидкого свинца и олова вблизи точки плавления [4], соответственно;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ .

За период эксперимента, примерно  $10^4 \text{ с}$ , перемещение составит около 1 нанометра, и изменение параметров в широких пределах незначительно повлияет на технический результат.

Оценки размеров кластеров в жидких металлах проводились во многих работах. И.В. Гаврилин предположил, что достигаемое в экспериментах распределение концентрации по высоте капилляра определяется барометрическим распределением кластеров и вычислил их предполагаемые размеры на основании экспериментальных данных по капиллярному расслоению. В любом случае, для соблюдения материального баланса, тяжёлый и лёгкий компоненты за период эксперимента должны каким-то образом перераспределиться по высоте капилляра. Однако если принять, что это связано, например, с осаждением кластера свинца в жидком олове, то оценка скорости также приводит к расхождению с экспериментом на 4-5 порядков:

$$v = \frac{2 \cdot (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot (10^4 - 7 \cdot 10^3) \cdot 9,81}{9 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ м/с} \quad (2)$$

Радиус кластера принят за 50 нм [2]. За  $10^4 \text{ с}$  перемещение составит около 0,1 мм. Средняя высота капилляра 100–150 мм.

В соответствии с работой [6] это противоречие, казалось бы, может быть устранено за счёт предположения о быстром течении адсорбированного слоя толщиной 2–3 атома. Можно представить, что компонент, имеющий меньшее значение поверхностной энергии, концентрируется в области межфазного слоя на границе между расплавом и не смачиваемой им стенкой капилляра. Этот слой имеет состав, отличающийся от среднего состава образца, следовательно, его плотность также отлична от исходной. Вследствие разности плотностей пристенного скин-слоя и основного образца возникает движущая сила  $\Delta P_1$ , приводящая к перемещению вещества по межфазной границе. При установившемся процессе движения кольцевого скин-слоя гидравлическое сопротивление  $\Delta P_2$  равно перепаду давлений  $\Delta P_1$ , что позволяет вычислить его скорость течения ( $w$ ,  $\text{м/с}$ ):

$$\Delta P_1 = (\rho_1 - \rho_2) \cdot g \cdot L \cdot \sin(\alpha) \quad (3)$$

$$\Delta P_2 = \lambda \cdot \frac{L}{2 \cdot \delta} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{24}{Re}, \quad Re = \frac{w \cdot 2 \cdot \delta \cdot \rho}{\eta}$$

Из условия:  $\Delta P_1 = \Delta P_2$  находим равновесную скорость течения  $w$  в кольцевом слое:

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot g \cdot \sin(\alpha) \cdot \delta^2}{3 \cdot \eta} \quad (5)$$

В этих уравнениях  $L$  – длина капилляра, (м),  $\alpha$  – угол его наклона к горизонтали,  $\delta$  – толщина скин-слоя, (м),  $\rho$  – средняя плотность расплава ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $\lambda$  – коэффициент гидравлического сопротивления,  $Re$  – критерий Рейнольдса. Для скин-слоя толщиной 1 нм (3 атома) при условии, что на поверхности адсорбируется свинец, имеющий меньшее поверхностное натяжение (величина адсорбции  $\Gamma = 5 \cdot 10^{-6}$  моль/ $\text{м}^2$  (вычислено по уравнению адсорбции Гиббса на основании экспериментальных данных по поверхностному натяжению сплавов олова со свинцом [7]), разность плотностей в круглых скобках составит  $1035 \text{ кг}/\text{м}^3$  (концентрация свинца в скин-слое увеличится на 12%), скорость течения равна  $2,4 \cdot 10^{-12}$  м/с. При толщине скин-слоя  $10^{-6}$  м разность плотностей составит  $1,035 \text{ кг}/\text{м}^3$  (концентрация свинца увеличится на 0,012%), скорость течения равна  $2,4 \cdot 10^{-9}$  м/с. При  $\delta = 1$  мм (уже невозможная из-за диаметра капилляра величина) скорость течения равна  $2,4 \cdot 10^{-6}$  м/с. Характерный внутренний диаметр капилляров в этих экспериментах находится в пределах 0,5–3 мм.

Очевидно, что ни одна из этих скоростей не в состоянии обеспечить перенос необходимого количества вещества за период эксперимента [1, 2]. Кроме того, даже если предположить, что течение адсорбированного слоя определяется какими-то другими законами и его скорость соответствует нужной величине, этот механизм, очевидно, должен привести к почти полному расслоению расплава, поскольку адсорбция поверхностно-активного компонента на межфазной границе будет происходить всё время, пока в капилляре есть смесь двух компонентов. В результате практически весь тяжелый компонент окажется в нижней части капилляра, а легкий, соответственно, в верхней. И только на границе между ними будет соблюдаться некоторое равновесное функциональное распределение, вызванное медленным процессом взаимной диффузии компонентов, противостоящим процессу расслоения. Ожидаемый в этом случае вид предельного распределения компонентов может быть получен в обратном эксперименте за счёт процесса взаимной диффузии олова и свинца в вертикальном капилляре.

Пример экспериментально достигнутого за 3 часа распределения концентраций после процесса взаимной диффузии жидких металлов представлен на рис. 2. Стекланный капилляр располагали вертикально. Первоначальное заполнение: свинец (ЧДА) в нижней части капилляра до высоты 70 мм, олово (ЧДА) в верхней части капилляра от 70 мм до высоты 148 мм. После выдержки при высокой температуре 3 часа капилляр быстро извлекали из печи, охлаждали на воздухе (за 4–5 с), разрезали на части и проводили анализ их состава рентгенофлюоресцентным методом на приборе Elvax по заранее построенной калибровочной шкале, с погрешностью  $\pm 0,1\%$  мас. На основании измерения средней концентрации образцов строили кривую распределения концентрации олова по высоте капилляра (см. рис. 2).

Сравнение этих двух экспериментов позволяет сделать заключение, что скорость процесса расслоения (см. рис. 1, 1 час) во много раз превосходит скорость диффузионного выравнивания концентраций. Поэтому, если бы металлы непрерывно расслаивались по предполагаемому выше быстрому адсорбционному механизму, кривая равновесного распределения имела бы в конечном виде вид рис. 2. Однако, результаты эксперимента, представленные на рис. 1 (распределение компонентов близкое к равновесному), существенно отличаются от того, что получается при взаимной диффузии металлов (см. рис. 2). Следовательно, механизм расслоения, основанный на непрерывном течении адсорбированного слоя, не может объяснить экспериментальные результаты [1,2].

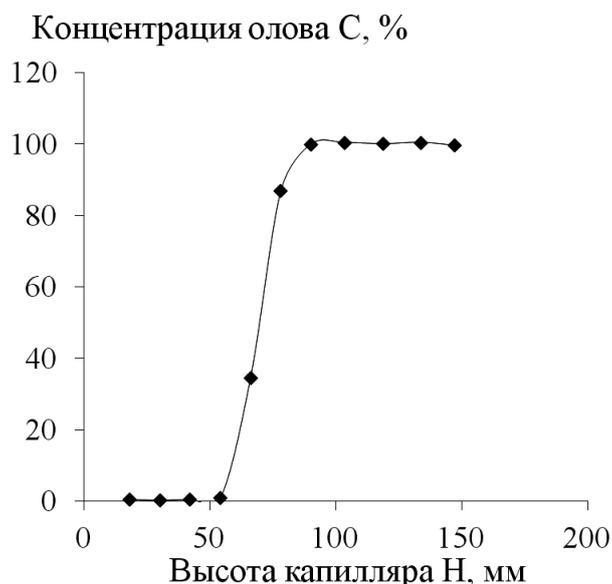


Рис. 2. Взаимная диффузия олова и свинца в стеклянном капилляре диаметром 3 мм при 350°C.

Кроме того, учитывая различающиеся в несколько раз экспериментально достигнутые скорости переноса вещества в этих двух экспериментах, можно сделать вывод, что механизм расслоения не связан с каким-либо вариантом микроскопического диффузионного переноса вещества. Наиболее наглядно это проявляется при низких температурах процессов: по рис. 1 – снижение температуры существенно увеличивает скорость переноса, в то время как процесс взаимной диффузии, как это известно из теории, существенно замедляется. Это позволяет сделать заключение, что механизм переноса при расслоении металлов в капиллярах ближе к макроскопическому, или, как минимум, является полумикроскопическим.

Для более подробного изучения эффекта частичного расслоения нами выполнен эксперимент с капиллярами, находящимися в различных положениях. Для этого длинный стеклянный капилляр (420 мм,  $d = 2,48$  мм) был заполнен гомогенизированным расплавом олова со свинцом (40% мас. свинца), и разрезан на три части, с которыми проводили эксперимент по расслоению. Верхний концевой образец выдерживали 3 часа при температуре  $200^\circ\text{C}$  в горизонтальном положении, средний образец выдерживали при тех же условиях вертикально, а с нижним концевым образцом эксперимент проводили под углом  $45^\circ$ . Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

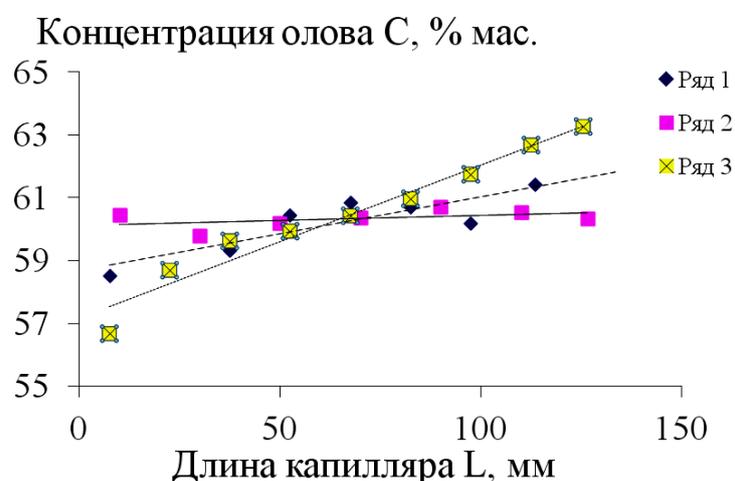


Рис. 3. Концентрация олова,  $C$ , % мас. от длины  $L$ , мм, и ориентации капилляра. Ряд 1 – вертикальное положение, ряд 2 – горизонтально, ряд 3 – наклонно,  $45^\circ$ .

Совершенно неожиданным выявленным эффектом является сильное влияние на скорость расслоения угла наклона капилляра. В других аналогичных экспериментах также было подтверждено, что при наклоне капилляра скорость расслоения увеличивается в несколько раз. Это косвенно указывает на возможный конвекционный механизм расслоения,

при котором под действием сил гравитации сначала происходит некоторое незначительное вертикальное распределение концентрации, в результате чего образец становится гидростатически неуравновешенным и его слои начинают течь относительно друг друга: верхний (лёгкий) край вверх, а нижний – вниз. В связи с этим нами был выполнен дополнительный эксперимент с горизонтальным капилляром длиной 350 мм и внутренним диаметром 1,01 мм при температуре 250°C. Длительность эксперимента составляла 30 мин. Целью эксперимента было выяснение вопроса о возможности ликвационного разделения компонентов в этих условиях. Достаточно маленький диаметр капилляра был выбран для того, чтобы ожидаемое распределение компонентов по высоте проявилось наиболее быстро и отчётливо, как в тонкослойном отстойнике.

После тщательного перемешивания компонентов расплава в алуновом тигле в течение 10–15 мин., втягивали расплав шприцем в капилляр. Часть расплава из нижней зоны капилляра удаляли, расплавляя его с помощью спиртовки, после чего оба свободных конца капилляра отгибали вверх в вертикальной плоскости и герметизировали. Подготовленный образец выдерживали горизонтально в безградиентной электронагревательной печи при вышеуказанных условиях эксперимента, после чего извлекали его на воздух для охлаждения, не изменяя ориентации. Поскольку толщина стенок стеклянного капилляра составляла 0,2 мм, застывание металла и закалка структуры протекали в течение одной-двух секунд. После этого горизонтальный образец разрезали вдоль оси по вертикальной плоскости для электронноскопического анализа состава и структуры закалённого образца.

Анализ структуры и состава среза горизонтального образца проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «НИТАСНІ» с рентгено-флюоресцентной приставкой фирмы «Брукер» для рентгеноспектрального анализа нанодисперсных продуктов.

На микрофотографиях (см. рис. 4, 5) показана структура верхнего и нижнего краёв вертикального среза горизонтального образца. Как известно, реальная структура расплава эвтектической системы  $Sn-Pb$  представляет собой смесь крупных ( $1-3 \cdot 10^{-6}$  м) зёрен двух составов с преимущественным содержанием либо олова (тёмные зёрна: по результатам 12 замеров содержание олова от 94,2 до 96,4% ат), либо свинца (светлые зёрна: по результатам четырех замеров содержание свинца от 95 до 96,5% ат.). Если предположить, что это регулярные структуры, то такие составы могут соответствовать, например, зёрнам из большого количества конденсированных блоков чистого металла одного

сорта размером в 21–22 атома, отделённых друг от друга одним слоем атомов другого сорта.

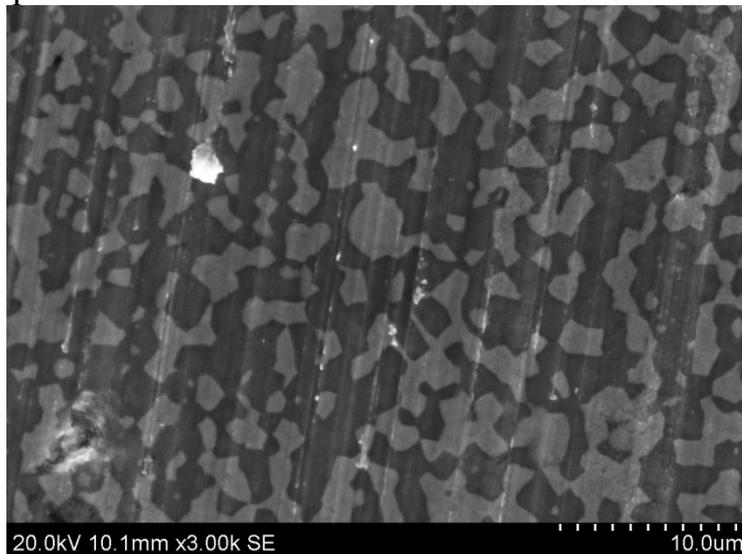


Рис. 4. Структура верха горизонтального образца. От центра вверх на  $0,9R$ . Ось капилляра на рисунке ориентирована вертикально.

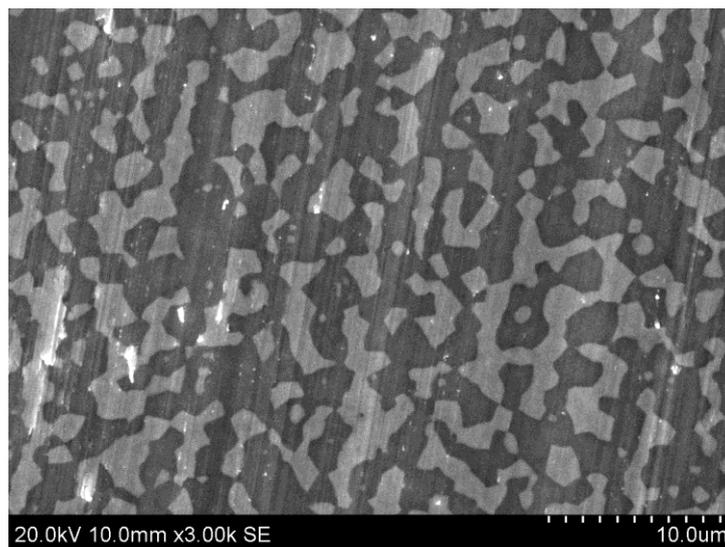


Рис. 5. Структура низа горизонтального образца. От центра вниз на  $0,5R$ .

Обращают на себя внимание несколько особенностей структуры образца. Заметная вытянутость зёрен связана с течением расплава в капилляре в момент засасывания металла в стеклянную трубку. Удивительной является способность этих достаточно близких по составу к чистым металлам зёрен обоих составов к деформации при температуре всасывания ( $200–220^{\circ}\text{C}$ ), что значительно ниже температур плавления чистых компонентов (температура плавления олова  $232^{\circ}\text{C}$ , свинца –  $327^{\circ}\text{C}$ ). Таким образом, эти образования находятся в жидком состоянии. Не менее поразительным является ориентационная, седиментационная и диффузионная устойчивость этих образований, несмотря на два цикла

плавление-застывание и выдержке в жидком состоянии в течение 30 минут. Косвенно это указывает на термодинамически равновесный размер этих зерен. Их существование, вероятно, связано с механизмом образования сплава при совместном плавлении твердых металлов.

Ключевым моментом для обсуждаемой темы является седиментационная устойчивость расплава. Смещение зерна средним радиусом  $1\mu$  ( $1 \cdot 10^{-6}$  м) за 30 минут, рассчитанное по уравнению (1), составляет 8 мм. Следовательно, в горизонтальном капилляре должно происходить практически полное расслоение компонентов – вверху олово, внизу свинец. В то же время сравнение микрофотографий показывает, что никакого заметного расслоения в этих условиях не наблюдается. Следовательно, конвекционный механизм расслоения также не реализуется. Кроме того, даже если он всё же и существует за счёт малозаметного расслоения по высоте, то для наклонных капилляров он также должен приводить к полному расслоению компонентов, как и в случае механизма поверхностного концентрирования, рассмотренного выше. Однако при строго вертикальном расположении капилляра расслоение существует, а конвекционный механизм не может быть разумно сконструирован.

Следует также заметить, что расчёт по формуле Стокса (1) в данном случае является полностью некорректным, поскольку движение зёрен должно проходить не в однородной среде, а в плотной стеснённой эмульсии из аналогичных фрагментов. Поэтому перемещение любого отдельного зерна невозможно осуществить без геометрической деформации поверхностей раздела, что приведёт к появлению дополнительного энергетического активационного барьера, препятствующего движению.

### **Выводы:**

1. Существующие представления о структуре и свойствах металлических расплавов не позволяют сконструировать механизм их расслоения в капиллярах;
2. Механизм расслоения металлов в капиллярах по эффективности значительно превосходит диффузию и, скорее всего, является полумикроскопическим.

### **Библиографический список:**

1. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // Известия АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
2. **Гаврилин, И.В.** Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66-73.

3. **Бунин, К.П.** К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов / К.П. Бунин // Известия АН СССР. Отделение технических наук. – 1942. – № 2. – С. 305-311.
4. **Вилсон, Д.Р.** Структура жидких металлов и сплавов / Д.Р. Вилсон: перевод с англ. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
5. **Андронов, В.Н.** Жидкие металлы и шлаки. Справочник / В.Н. Андронов, Б.В. Чекин, С.В. Нестеренко. – М.: Металлургия, 1977. – 128 с.
6. **Углев, Н.П.** О центрифугировании металлических расплавов / Н.П. Углев // Известия АН СССР. Металлы. – 1987. – № 2. – С. 45-46.
7. **Taylor, J.W.** The surface tension of liquid metal solutions / J.W. Taylor // Acta Metallurgica. – 1956. – V. 4. – I. 5. – P. 460-468.

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

## МЕХАНИЗМ ЧАСТИЧНОГО РАССЛОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

Н.П. Углеv

ООО «КЦН «Матрица»»

614016, Пермь, ул. Куйбышева, 47

ouglev@mail.ru

**Аннотация:** Проведено сравнение экспериментальных и расчётных зависимостей скорости расслоения металлических расплавов в капиллярах от диаметра капилляра. Показано, что механизм расслоения не связан с конвекцией внутри металлического образца. Экспериментальные данные и теоретические оценки указывают, что наиболее адекватное объяснение особенностей процесса расслоения может быть основано на предположении об особых свойствах одноатомного межфазного слоя расплава.

**Ключевые слова:** *расслоение, капилляры, конвекционное расслоение, двумерный поток, двумерный идеальный газ, расплавы металлов.*

### 1. Введение

В опубликованных ранее работах [1,2] рассмотрены различные возможные механизмы расслоения жидких металлических смесей в капиллярах. Экспериментальные и расчётные данные свидетельствуют о том, что этот эффект не может быть объяснён простым осаждением в расплаве отдельных атомов, или их группировок – так называемых «кластеров», а также течением адсорбированного на границе раздела фаз слоя металла, имеющего меньшее поверхностное натяжение. Одним из возможных механизмов расслоения может быть конвекция, связанная с наличием внутри жидкого образца областей с различной плотностью, образующихся, например, при наклоне капилляра. Можно представить, что при наклоне капилляра к его верхней стенке всплывают какие-то лёгкие элементы расплава (например, кластеры), а у нижней, наоборот, концентрируются более тяжёлые частицы. Образующиеся на нижней и верхней внутренней поверхности капилляра слои могут быть достаточно тонкими и незаметными для микроскопических исследований, однако, в связи с гидростатической неустойчивостью, их длительное движение может привести к разделению металлической смеси. Аналогом этого предполагаемого явления может служить процесс в тонкослойном отстойнике, применяемом для разделения эмульсий. Очевидно, что в этом случае процессы микрорасслоения с образованием слоёв разной плотности и стекания их по внутренней поверхности капилляра обязаны быть согласованы по материальному балансу. Очевидно, также, что в целом процесс расслоения металлов в капилляре по данному механизму будет зависеть от внешних параметров: диаметра и длины капилляра, а также угла его наклона.

Целью настоящей работы является сравнение экспериментальных и расчётных данных по влиянию этих параметров на скорость расслоения в рамках простой модели течения. Модель не детализована и позволяет оценить только качественные зависимости скорости расслоения от длины, диаметра и наклона капилляра.

## 2. Математическая модель

Рассмотрим вариант капилляра длиной  $L$  (м), диаметром  $d$  (м), имеющего наклон к горизонту  $\alpha$ , (радиан), при этом толщина образовавшегося пристенного слоя составляет  $\delta$  (м) (см. рис. 1). Вязкость расплава  $\eta$ , сПз. Состав расплава принят за 50% об. Радиус всплывающих или опускающихся «кластеров»  $r$  принят за  $1 \cdot 10^{-6}$  м. Эта модельная величина выбрана на основании данных о структуре расплавов олова со свинцом, состоящих из зёрен подобного размера.

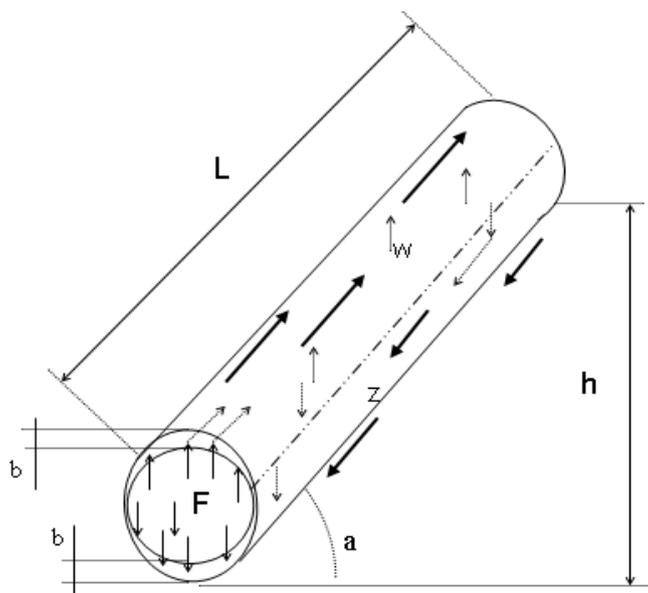


Рис. 1. Предполагаемая схема движения потоков при расслоении металлов в капиллярах  $w, z$  – зоны разнонаправленного движения кольцевого слоя;  $F$  – сечение капилляра. Седиментационные процессы, проходящие по всему объёму капилляра;  $b$  – равновесная толщина текущего слоя;  $L$  – длина капилляра,  $\alpha$  – угол его наклона.

В соответствии с [3], гидравлическое сопротивление течению пристенного слоя толщиной  $\delta$  может быть вычислено по выражению:

$$\Delta P_1 = \lambda \cdot \frac{L}{2\delta} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность, а  $w$  – скорость текущего слоя. Гидравлическое сопротивление является функцией критерия Рейнольдса ( $Re$ ), и для ламинарного потока  $\lambda = 24 / Re$  [3].

При установившемся режиме  $\Delta P_1$  будет равно гидростатическому перепаду давления между пристенным слоем и центральным образцом:

$$\Delta P_2 = \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \cdot g \cdot L \cdot \sin(\alpha). \quad (2)$$

Здесь  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности компонентов расплава. Из равенства  $\Delta P_1 = \Delta P_2$  вычислим  $w$ :

$$w = \frac{1}{3} \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \cdot g \cdot L \cdot \sin(\alpha) \frac{\delta^2}{\eta}. \quad (3)$$

Скорость осаждения (всплытия) «кластера» радиусом  $r$  по уравнению Стокса:

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \left(\rho_1 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) g}{9\eta}. \quad (4)$$

Согласование материальных балансов процессов стекания и образования слоя возможно только при одинаковой длительности этих процессов, т.е.:

$$\Delta \tau_1 = \frac{L}{w} = \Delta \tau_2 = \frac{\delta / \cos(\alpha)}{v}. \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет оценить равновесную толщину стекающего слоя:

$$\delta = \frac{1}{3 \cdot \operatorname{tg}(\alpha)} \sqrt[3]{18 \cdot L \cdot r^2 \cdot \operatorname{tg}^2(\alpha)}. \quad (6)$$

Возвращаясь к (5) можно вычислить длительность одного цикла стекания и образования нового слоя. Таким образом, за период эксперимента  $\tau$ , сек, количество циклов стекания  $n$  будет равно:  $n = \frac{\tau}{\Delta \tau_1}$ , а объём перемещенного вещества:

$$\Delta V = \pi \cdot d \cdot L \cdot \delta \cdot n, \text{ м}^3 \quad (7)$$

Следовательно, изменение концентрации по длине капилляра  $\Delta C$  за период  $\tau$  с точностью до постоянного пропорционального множителя может быть оценено как:

$$\Delta C = \frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{9} \cdot \cos(\alpha) \cdot r^2 \cdot \tau \cdot (\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{d \cdot \eta}. \quad (8)$$

Здесь  $V = \pi d^2 L / 4$  – полный объём образца в капилляре.

Уравнение (8) позволяет провести сравнение влияния диаметра и угла наклона капилляра на теоретическую эффективность расслоения за фиксированный период ( $\tau = 120$  мин) с фактическими данными, полученными за такой же период эксперимента.

Результаты вычислений в сравнении с экспериментом. Эксперименты по расслоению металлических расплавов олова и свинца

(40% мас.) проводили в вертикальных и наклонных ( $45^\circ$ ) стеклянных капиллярах различного диаметра при температуре  $270^\circ\text{C}$  (перегрев над линией ликвидуса около  $100^\circ\text{C}$ ). Длительность экспериментов составляла 120 мин. Примеры прямых экспериментальных результатов для наклонных капилляров, длиной  $L=143-145$  мм представлены на рис. 2, там же представлены полиномы первого порядка и их параметры, которые использовали для усреднения результата. В качестве аргумента при обработке результата как для вертикальных, так и наклонных капилляров, использовали высоту  $h$  (см. рис. 1). Усреднённую величину фактического изменения концентрации  $\Delta C\%$  масс по концам капилляра определяли по вышеописанным полиномам, умножая коэффициент наклона прямой на  $h$ . Таким образом, величина  $\Delta C\%$  масс, как при теоретическом расчёте, так и в эксперименте является мерой эффективности расслоения и позволяет сравнить скорости процессов, если их длительности одинаковы.

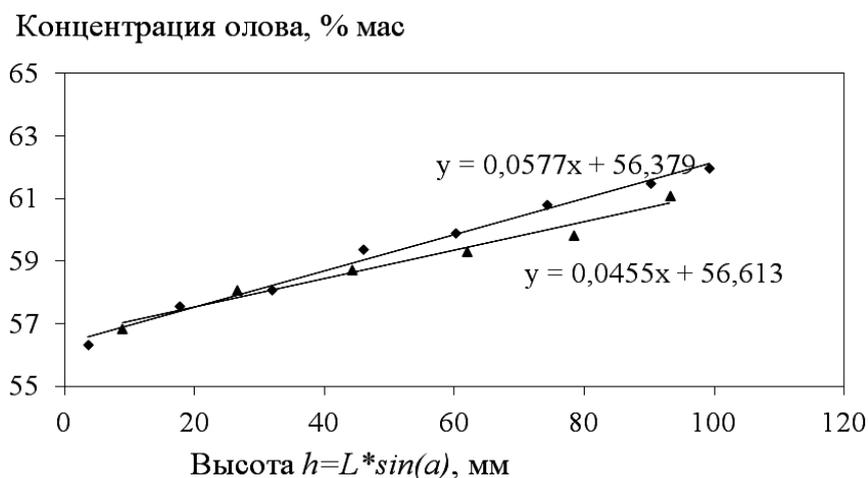


Рис. 2. Пример прямого эксперимента по расслоению сплава  $\text{Sn}+40\%$  масс  $\text{Pb}$  в наклонных капиллярах разного диаметра. Температура  $270^\circ\text{C}$ , длительность – 120 мин, угол наклона –  $45^\circ$ ,  $h$  – перепад высот по длине капилляра. Квадратики: диаметр 3,5 мм,  $L=145$  мм. Треугольники: диаметр 1,9 мм,  $L=145$  мм.

Как эксперимент, так и теория указывают на сильное, но разнонаправленное влияние диаметра капилляров на скорость расслоения компонентов (см. рис. 3, 4). Влияние высоты вертикального капилляра (см. рис. 5), характерно только для экспериментальных значений, но отсутствует в теории, в соответствии с выражением (8). И только для особого варианта эксперимента (см. рис. 6) наблюдается качественное согласие теоретической и экспериментальной зависимостей.

Экспериментальные результаты для вертикальных капилляров сами по себе однозначно подтверждают, что расслоение не связано ни с процессами осаждения атомов или кластеров, ни с какими-то иными

процессами объёмного (например, диффузионного) переноса, поскольку их интенсивность не зависит от площади действия.

Изменение концентрации олова  $C$  % мас.  
по концам капилляра

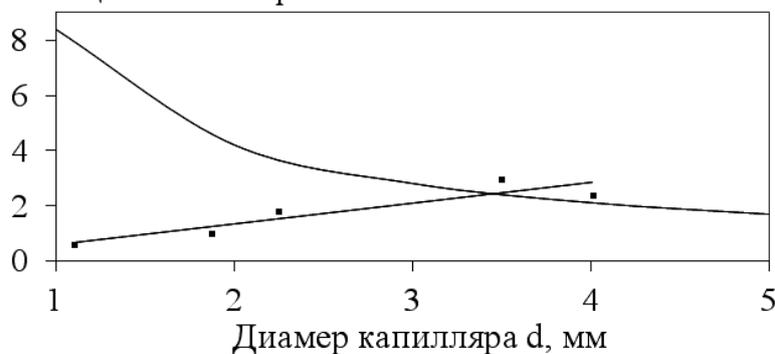


Рис. 3. Влияние диаметра на скорость расслоения в вертикальных капиллярах.  $C$  – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент – квадратики, теория  $\times 10^3$  – сплошная линия),  $d$  – диаметр капилляра, мм. Высота образцов в капиллярах – 0,185 м. Для всех экспериментов длительность расслоения 120 мин, температура 270°C, смесь Sn+40% масс Pb.

Изменение концентрации олова,  $C$  % мас.  
по концам капилляра

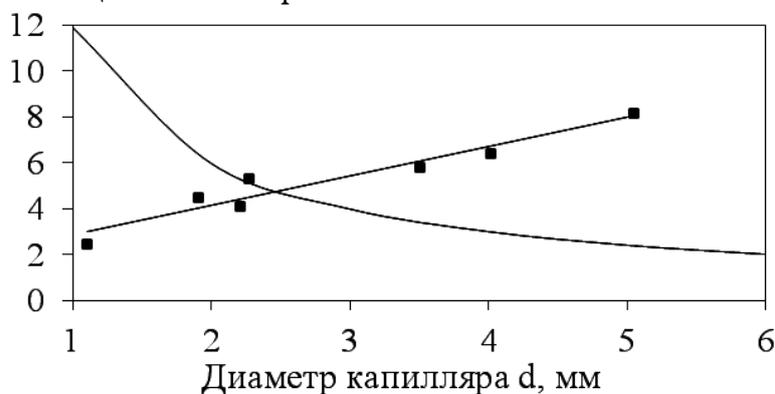


Рис. 4. Влияние диаметра на скорость расслоения в наклонных (45°) капиллярах.  $C$  – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент – квадратики; теория – сплошная линия),  $d$  – диаметр капилляра, мм, длина образцов 0,143 м. Для всех экспериментов длительность расслоения 120 мин, температура 270°C, Sn+40% масс Pb.

Теоретическая зависимость на рис. 3 вычислена для значения угла наклона  $\alpha = (\pi - 0,001)/2$ , поскольку при строго вертикальном положении скорость переноса равна нулю. Вряд ли изменение наклона капилляра радикально изменяет механизм расслоения – принципиальное расхождение экспериментальной и теоретической зависимостей (см. рис. 4), так же, как и в предыдущем случае, по нашему мнению, является тому

подтверждением и полностью отвергает предложенный выше конвекционный механизм. Однако, скорость расслоения при наклоне капилляра всё же в несколько раз выше, чем при его вертикальном положении. Как для вертикального, так и для наклонного положения капилляров полученные экспериментальные зависимости не находят разумного объяснения в рамках существующих представлений о структуре и свойствах жидкости.

Изменение концентрации олова,  $C$  % мас.  
по концам капилляра

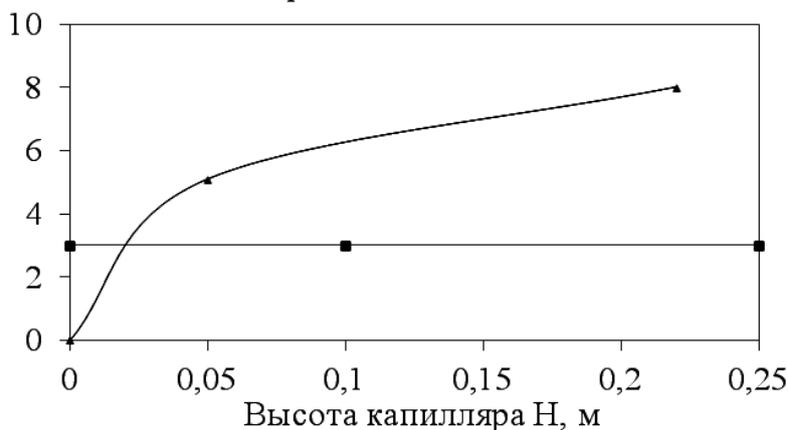


Рис. 5. Влияние высоты вертикального образца на скорость расслоения,  $C$  – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент [5] – треугольники),  $H$  – высота образца в капилляре, м. Горизонтальная линия – по уравнению (8). Диаметр капилляров 2 мм, перегрев на 50°C над линией ликвидуса, длительность – 60 мин, смесь Sn+40% масс Pb.

Изменение концентрации олова,  $C$  % мас.  
по концам капилляра

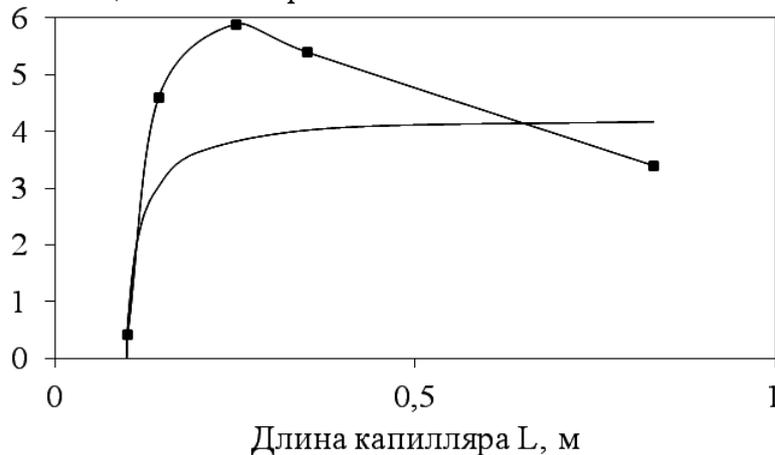


Рис. 6. Влияние длины образца на скорость расслоения при постоянном перепаде высот  $C$  – разность концентраций олова по концам капилляра, % масс (эксперимент-квадратики, теория – сплошная линия),  $L$  – длина образца в капилляре, м. Диаметр капилляров 1,95 мм, температура 257°C, длительность – 120 мин, смесь Sn+40% масс Pb.

Увеличение скорости расслоения при увеличении высоты вертикального капилляра (см. рис. 5) указывает на влияние механического ускорения на скорость движения атомов или кластеров, в то время как гидродинамический механизм, рассмотренный выше, приводит к независимой от высоты скорости потока.

Эксперимент, представленный на рис. 6, был проведён с капиллярами одинакового диаметра, но разной длины. При этом наклон капилляров (и нагревательной печи, соответственно) выбирали таким образом, чтобы перепад уровней расплава по концам капилляра оставался всегда постоянной величиной, равной 0,1 м. Это позволило зафиксировать «движущую силу» процесса расслоения  $\Delta P_2$  (уравнение (2)). Эксперимент позволил выявить сильное влияние наклона капилляра на процесс расслоения вблизи значения  $\alpha = \pi/2$ , а также влияние длины образца «в чистом виде» – увеличение его длины в 3 раза от максимума при 0,25 м, приводит примерно к 30–40% уменьшению скорости расслоения.

### **3. Анализ результатов**

Возможно, существуют иные механизмы расслоения, позволяющие обобщить и объяснить полученный экспериментальный материал (см. также [4, 5]), однако, по нашему мнению, наиболее простым является предложенный нами ранее [2, 6, 7] вариант течения межфазного слоя толщиной в один атом. При этом следует принять, что атомы поверхностного слоя расплава не взаимодействуют с веществом сосуда и атомами расплава, представляя собой нечто вроде двумерного идеального газа, относительно свободно перемещающегося в межфазном пространстве. Такие частицы взаимодействуют с другими кинетически, но не имеют силового потенциального взаимодействия.

Близкие модели для жидких металлов предлагались и ранее. Так, в работе [8] И.А. Новохатский и В.И. Архаров допускали, что жидкий металл состоит из двух составляющих: кластерной и моноатомной. На основании аналогичной модели жидкого металла ранее нами была предложена формула для вычисления решёточной составляющей теплоёмкости простых жидкостей, хорошо описывающая экспериментальные данные для широкой группы металлов [9]. Двухструктурная модель позволяет получить уравнение состояния простого вещества, охватывающее все три его агрегатные составляющие и фазовые переходы между ними [10]. Двухструктурная модель лежит также в основе теории сверхтекучести жидкого гелия. Во всех этих случаях явно или неявно предполагается, что атомы жидкого металла могут находиться в двух различающихся квантовых состояниях. Таким образом, гипотеза о

существовании в жидкости, в том числе и жидких металлах, двух независимых структур достаточно часто привлекается для описания их физических свойств.

Рассмотрим в этом приближении экспериментальные данные для расплавов олова со свинцом, представленные выше:

В межфазном пространстве между образцом и стенкой капилляра находятся два сорта атомов с особыми свойствами, имеющие различные массы и объёмы. Они могут находиться только в слое толщиной в один атом, поскольку при отсутствии потенциального взаимодействия подобные атомы не в состоянии организовать какую-то устойчивую структуру, противостоящую гидростатическому давлению жидкого образца.

Очевидно, что под действием сил тяжести будет протекать процесс разделения компонентов – тяжёлые атомы будут опускаться вниз, а лёгкие – подниматься вверх в соответствии с действующими в смеси силами Архимеда. Если это движение имеет организованный характер, то можно представить, что на границе двумерных разнонаправленных потоков установится определённое касательное напряжение, а скорость направленного смещения атомов в этой области будет нулевой. По законам гидродинамики, касательное напряжение в обоих потоках изменяется прямолинейно и в центре потока равно нулю [3,11]. Эта ситуация соответствует классическому закону параболического распределения скоростей внутри однонаправленного потока. Величина касательного напряжения является собственной функцией внешних характеристик атомов, величины действующего ускорения и условий течения (наклона капилляра), и остаётся постоянной при изменении диаметра или длины капилляра. В случае наклонного положения капилляра структура потоков имеет строго регулярный характер, поскольку легкие и тяжелые атомы имеют возможность течь раздельно по верхней и нижней поверхностям раздела фаз без столкновений между ними. В то же время, для вертикального положения формирование потока с регулярной структурой маловероятно из-за столкновений атомов при встречном движении, и он, вероятно, распадается на несколько отдельных струй с шириной меньше, чем половина периметра капилляра. Это подтверждается экспериментально – скорость расслоения при наклонном положении в несколько раз больше, чем при вертикальном положении капилляров (см. рис. 3, 4). Это же подтверждается и сильной зависимостью скорости расслоения от угла наклона в области вертикального положения капилляров (см. рис. 6).

Эпюра скоростей течения, построенная на половине внутреннего периметра капилляра  $\pi R$  (см. рис. 7), может быть описана выражением:

$$W(x) = a\left(\frac{\pi R}{2}\right)^2 - ax^2, \quad (9)$$

Величина потока определяется как интеграл этой величины в пределах  $\pm\pi R/2$  и, с точностью до постоянного множителя, пропорциональна  $a\pi^3 R^3/6$ . Разделив это выражение на площадь действия, т.е. на  $\pi R^2$ , получаем зависимость скорости расслоения от радиуса как  $\approx bR$ , что соответствует экспериментальным зависимостям (см. рис. 3,4).

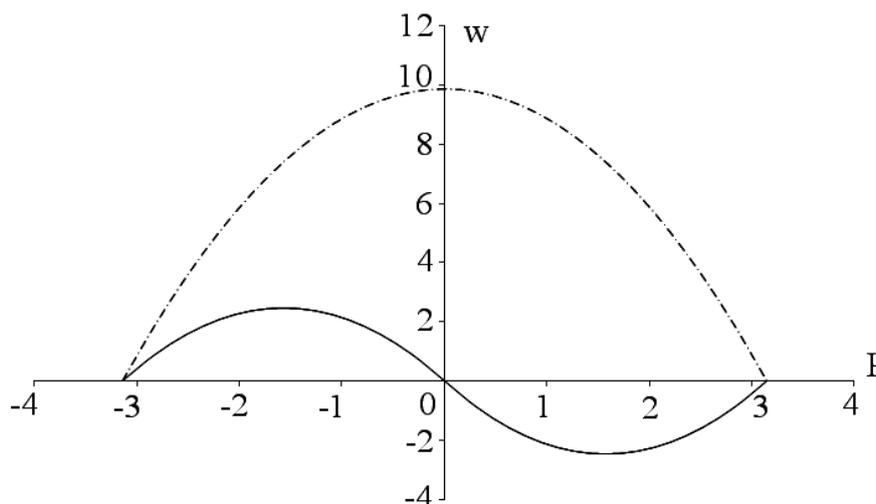


Рис. 7. Эпюры скоростей двумерных потоков для капилляров  $R=2\text{ мм}$  и  $R=1\text{ мм}$ ,  $w$  – относительная скорость течения;  $P$  – периметр потока (развёртка внутренней окружности капилляра), мм.

При разделении потока на отдельные плоские струи, имеющие меньший периметр течения (для вертикальных капилляров), эпюры скоростей будет значительно ниже, что приведет к сокращению в несколько раз переносимого объёма и скорости процесса в целом (см. рис. 7).

Существенное влияние на скорость расслоения по предложенному выше механизму должна оказывать высота капилляра, поскольку средняя скорость «свободного падения» атомов в межфазном пространстве пропорциональна  $\sqrt{2gh}$ . Таким образом, скорость расслоения с увеличением высоты капилляра также должна увеличиваться как  $\sqrt{h}$ , что, в целом, соответствует экспериментальным результатам [5] (см. рис. 5).

#### 4. Выводы

1. Экспериментальные результаты по влиянию внешних параметров, а также сравнение экспериментальных результатов с теоретическими зависимостями, полученными на основании уравнений гидродинамики,

полностью отвергают конвекционный механизм расслоения металлов в капиллярах;

2. Наиболее адекватный механизм расслоения может быть построен на основании предположения об особых свойствах атомов металлов, находящихся в межфазном слое толщиной в один атом между металлом и материалом капилляра (тигля);

3. Вероятнее всего, атомы в межфазном пространстве проявляют свойства идеального двумерного газа и не имеют потенциального взаимодействия с другими атомами.

### **Библиографический список:**

1. **Углев, Н.П.** Механизм равновесного функционального расслоения бинарных металлических расплавов в капиллярах / Н.П. Углев, И.В. Гаврилин // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: в 4 т.: труды XIII российской конференции, Екатеринбург (12-16 сентября 2011 года). – Екатеринбург: УрО РАН. – Т. 1: Моделирование и расчет структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии. – 2011. – С. 118-121.
2. **Гаврилин, И.В.** Межфазное течение на границе жидкости и твёрдого тела / И.В. Гаврилин, Н.П. Углев // *Металлургия машиностроения*. – 2006. – № 6. – С. 20-23
3. **Лойцянский, Л.Г.** *Механика жидкости и газа* / Л.Г. Лойцянский. изд. 5-е, перераб. – М.: Наука, 1978. – 736 с.
4. **Гаврилин, И.В.** О ликвации в жидких эвтектических сплавах / И.В. Гаврилин, Т.Б. Фролова, В.П. Захаров // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1984. – № 3. – С. 191-193.
5. **Гаврилин, И.В.** Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1985. – №2. – С. 66-73.
6. **Углев, Н.П.** О центрифугировании металлических расплавов / Н.П. Углев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1987. – № 2. – С. 45-46.
7. **Углев, Н.П.** О некоторых термодинамических и иных следствиях эффекта инерциально-поверхностной сепарации металлических расплавов / Н.П. Углев // *Депонент ВИНТИ*. 30.12.1986. – № 9026-В86.
8. **Новохатский, И.А.** Количественная оценка структурной микронеоднородности жидких металлов / И.А. Новохатский, В.И. Архаров // *Доклады АН СССР. Химия*. – 1971. – Т. 201. – № 4. – С. 905-908.
9. **Углев, Н.П.** Оценка отклонения от правила Коппа-Неймана для двойных металлических расплавов / Н.П. Углев // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1979. – № 2. – С. 175-176.
10. **Магомедов, М.Н.** Трёхфазное уравнение состояния простого вещества / М.Н. Магомедов // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: в 4 т.: труды XIII российской конференции, Екатеринбург (12-16 сентября 2011 года). – Екатеринбург: УрО РАН. – Т. 1: Моделирование и расчет структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии. – 2011. – С. 58-61
11. **Циборовский, Я.** *Основы процессов химической технологии* / Я. Циборовский. – Л.: Химия, 1967. – 719 с.

УДК 539.893: 548.33

## ГЕТЕРО-ГРАФЕНОВАЯ И ГЕТЕРО-АЛМАЗНАЯ ФАЗЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ В-С-N ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.П. Филоненко, И.П. Зибров, В.А. Сидоров, М.В. Тренихин<sup>1</sup>

*Институт физики высоких давлений РАН,*

*142190, Троицк, Калужское ш., 14*

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН*

*644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

*filv@hppi.troitsk.ru*

**Аннотация:** Изучено фазообразование в системе  $B-C-N$  при термобарической обработке смесей нитрида углерода или меламина с бором. Установлено, что в диапазоне давлений 4–8 ГПа сначала формируются частицы гетеро-графеновой фазы, решетка которых затем может трансформироваться в кубическую. Гетеро-графеновая и гетеро-алмазная фазы имеют базовую структуру нитрида бора, в узлах решетки которой гомогенно распределено около десяти атомных процента углерода, замещающего бор и азот. Предложенная методика позволяет синтезировать нано- и микроразмерные частицы  $BCN$  фаз.

**Ключевые слова:** высокие давления, гетеро-графеновая фаза, гетеро-алмазная фаза, нитрид углерода.

### 1. Введение

Работы по синтезу различных фаз в системе  $B-C-N$  связаны с возможностью получения новых материалов с уникальными свойствами. Можно ожидать, что тройные соединения с гексагональной и кубической симметрией будут использоваться в качестве широкозонных полупроводников и люминофоров. Сверхтвердые гетеро-алмазные  $BCN$  фазы перспективны как инструментальные материалы, поскольку они могут превосходить кубический нитрид бора по твердости, а алмаз по температурной устойчивости. Попытки получения алмазоподобных тройных фаз предпринимались с 70х годов прошлого века, но наибольший всплеск активности наблюдался в начале нынешнего столетия. Большое число публикаций посвящено пленочным методам формирования тройных  $BCN$  соединений, но в этом случае не удается получить упорядоченную кристаллическую структуру. Об успешном синтезе кристаллических  $BCN$  фаз с высоким содержанием углерода ( $BC_2N$ ,  $BC_4N$ ) при давлениях более 20 ГПа сообщалось в нескольких публикациях [1, 2]. Полученные образцы представляли собой монолитные наноструктурированные материалы объемом около 1 мм<sup>3</sup>, что затрудняло проведение анализа. Поэтому не исключен вариант, что были синтезированы не  $BCN$  фазы, а высокодисперсные смеси алмаза и кубического нитрида бора.

В работе [3] рассмотрены результаты термобарической обработки смесей бора с нитридом углерода при давлении около 8,0 ГПа. Новая кубическая  $BCN$  фаза впервые была получена в виде индивидуальных

кристаллов микронного диапазона. Следует также отметить, что имеется несколько публикаций по синтезу в условиях высоких давлений и температур графитоподобных  $BCN$  фаз [4, 5]. Но, представленные в них данные весьма противоречивы. В частности, очень сильно отличается элементный состав кристаллов.

Данная работа освещает особенности формирования гетерографеновой фазы и трансформации ее структуры в алмазоподобную. Предлагаемая методика заключается в использовании метастабильных в условиях синтеза компонентов – нитрида углерода ( $C_3N_4$ ) или меламина ( $C_3N_6H_6$ ). Изучены возможности получения наноразмерных кристаллов, а также крупных графитоподобных частиц с упорядоченной структурой, которые могли бы в будущем использоваться для отделения гетерографеновых монослоев.

## **2. Методика эксперимента**

Исходными материалами для термобарической обработки были порошковые смеси кристаллической  $\beta$ -фазы бора с меламином или нитридом углерода. Нитрид углерода стехиометрического состава  $C_3N_4$  был синтезирован В.Н. Хабашеску [6]. По результатам анализа размеры частиц кристаллического бора составляли 1–10  $\mu\text{м}$ . Основной примесью в использованных компонентах был кислород. По результатам элементного анализа его содержание в боре, меламине и нитриде углерода составило соответственно  $\approx 0,3$ ,  $\approx 0,5$  и 10–15 ат. % (в зависимости от размера частиц  $C_3N_4$ ). Смеси для синтеза готовили троекратной перетиркой в ацетоне. Содержание бора в смесях составляло 40–50% по массе. Сформованные таблетки диаметром 4  $\text{мм}$  и высотой 3  $\text{мм}$ , помещались в ячейку высокого давления из литографского камня. Синтез проводили в камерах типа «тороид» при давлениях от 4,0 до 8,0  $\text{ГПа}$  и температурах 900–1500 $^\circ\text{C}$ . Более подробное описание экспериментального оснащения и процедуры синтеза дано в работе [7].

Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр BRUKER AXS с двухкоординатным детектором. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 с EDX анализатором и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200  $\text{kV}$ , разрешение на решетке 0,14  $\text{нм}$ ).

## **3. Результаты и обсуждение**

Нитрид углерода и меламин разлагаются под давлением при температурах выше 700 $^\circ\text{C}$  с кристаллизацией в рабочем объеме углеродной

фазы. При этом азот и водород находятся под давлением в форме флюидов. В смесях флюидная азотсодержащая фаза активно взаимодействует с поверхностью частиц бора. Было установлено, что во всем диапазоне использованных давлений на начальном этапе формируются округлые пластинчатые кристаллы с базовой решеткой гексагонального нитрида бора. Такая структура может трансформироваться в алмазоподобную при термобарических параметрах, достаточных для активации перехода. При выбранном соотношении компонентов в образцах кроме графита и алмазоподобной фаз фиксировалось наличие карбида бора. На рис. 1 а показана схема снаряжения ячейки высокого давления и зоны образца с различной степенью перехода в алмазоподобную фазу. Из дифрактограмм, представленных на рис. 1 б, видно, что при малом времени выдержки в центральной зоне образца сохраняется графитоподобная фаза ( $hBCN$ ), а в периферийной зоне, близкой к нагревателю, фазовый переход в алмазоподобную структуру ( $cBCN$ ) в основном завершается.

Размеры кристаллов графитоподобной фазы зависят в первую очередь от температуры синтеза. При температурах 900–1000°C формируются дефектные частицы с наноразмерной толщиной (см. рис. 2). Повышение температуры синтеза до 1500°C приводит к росту частиц в базовой плоскости до нескольких микрометров и трехмерному упорядочению их структуры.

Элементный (SEM EDX) анализ нескольких десятков частиц из различных образцов показал, что они содержат практически равные атомные количества бора и азота, а среднее количество углерода в них составило около 10 ат. %.

Согласно TEM EDS анализу среднее содержание углерода в кристаллах было почти в два раза ниже. Значимое различие SEM и TEM результатов связано, по-видимому, с высокой погрешностью количественного анализа легких элементов, имеющих близкие функции рассеяния. На всех спектрах графитоподобных частиц присутствовал кислород, содержание которого было в два-три раза ниже в сравнении с количеством углерода. Среднее расстояние между базисными плоскостями, рассчитанное из рентгеновских данных по пяти образцам гетеро-графеновой фазы с упорядоченной структурой, составило  $0,33743 \pm 0,00008$  нм. При этом TEM анализ показал имеющиеся значимые отличия этого расстояния для частиц в одном образце, что может быть связано с температурным градиентом в ячейке и локальными условиями роста, определяющими размер частиц и их дефектность (см. рис. 3).

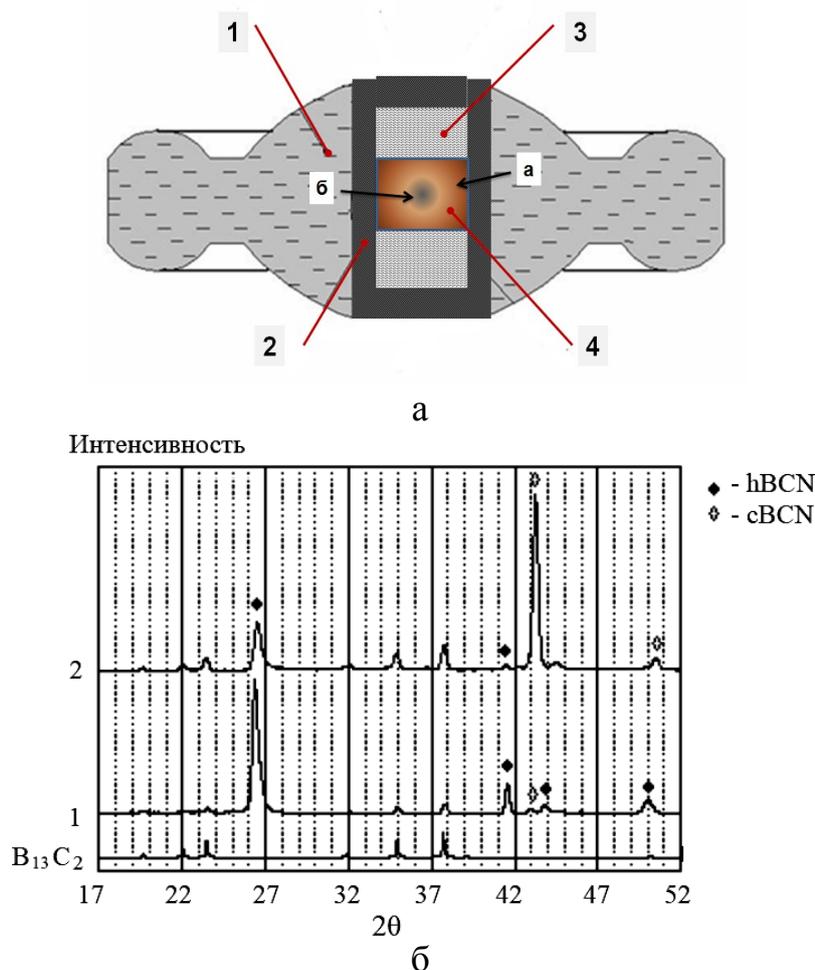


Рис. 1. а – схема снаряжения ячейки высокого давления : 1 – контейнер из литографского камня, 2 – графитовый нагреватель, 3 – керамические шайбы, 4 – образец; б – дифрактограммы образца, синтезированного при давлении 8,0 ГПа, температуре 1500°C и времени выдержки 7 сек. (1 – дифрактограмма порошка из зоны «б», 2 – дифрактограмма порошка из зоны «а» ).

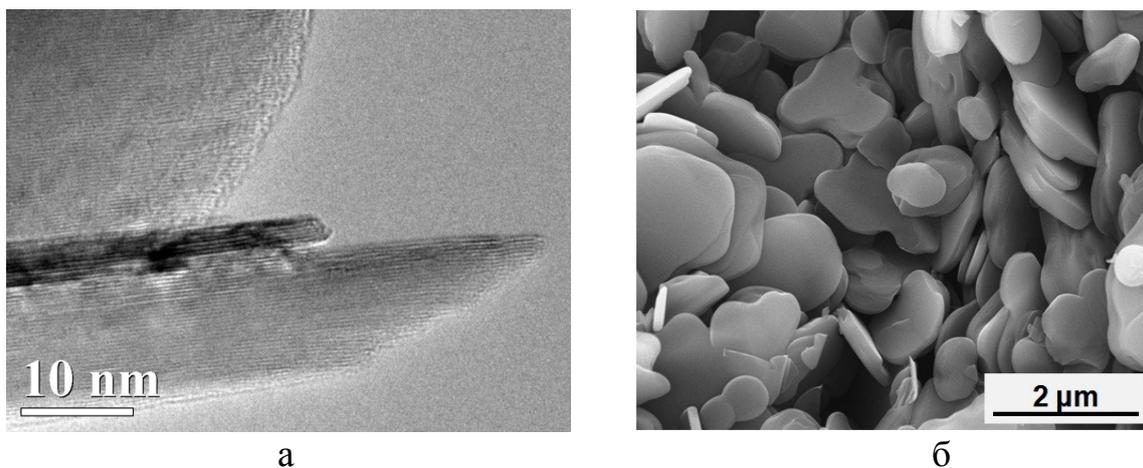


Рис. 2. Структура частиц графитоподобной фазы, полученной из смеси бора с меламином: а – частицы с наноразмерной толщиной (синтез при давлении 5,0 ГПа и 900°C ), б – морфология частиц, полученных при давлении 5,0 ГПа и 1500°C .

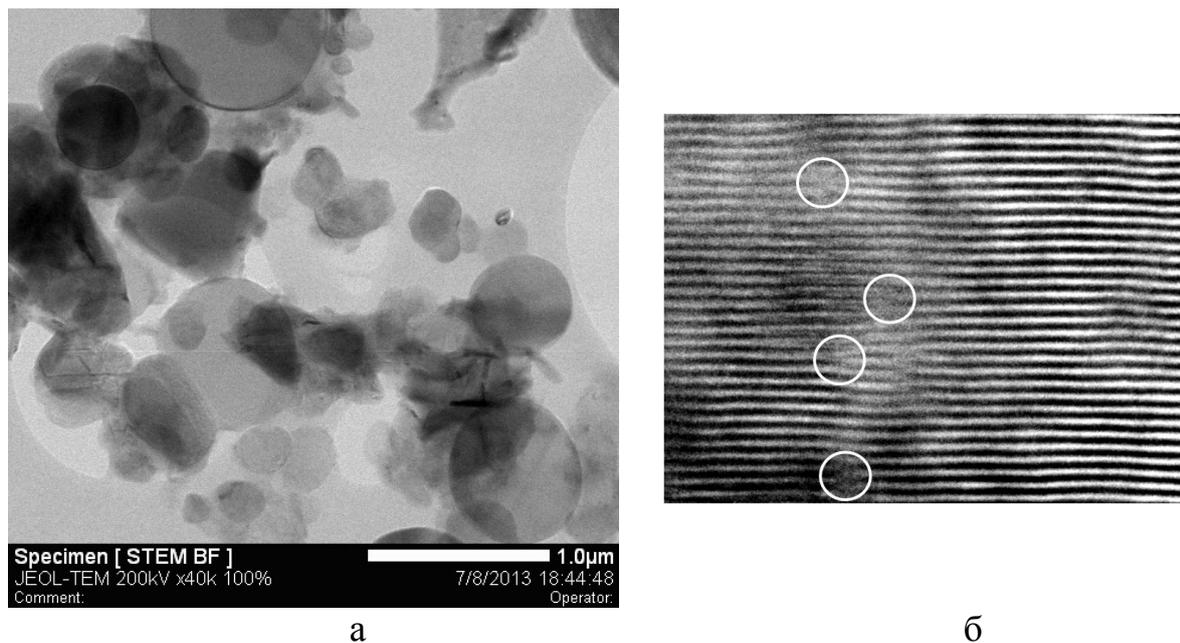
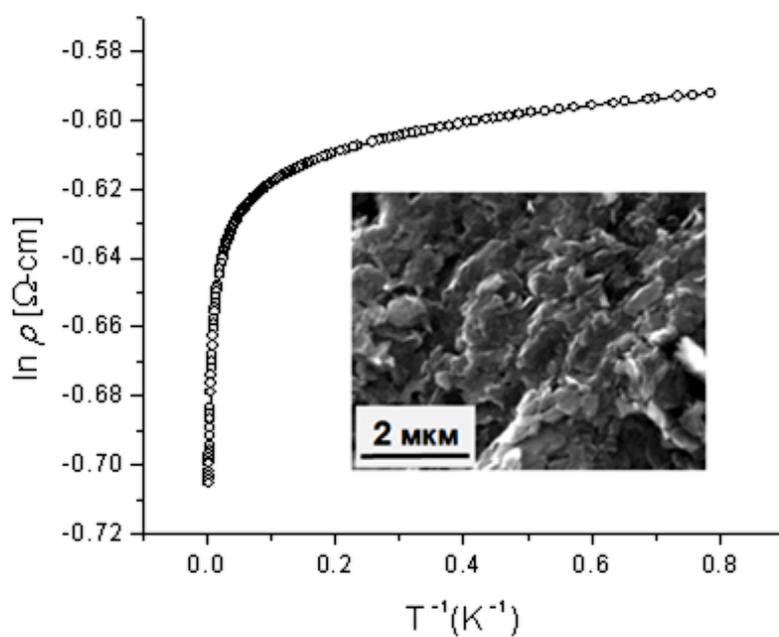


Рис. 3. ТЕМ анализ частиц *hBCN* фазы. а – синтез из смеси бора с нитридом углерода (5,0 ГПа и 1200°C), б – участок кристалла с дислокациями.

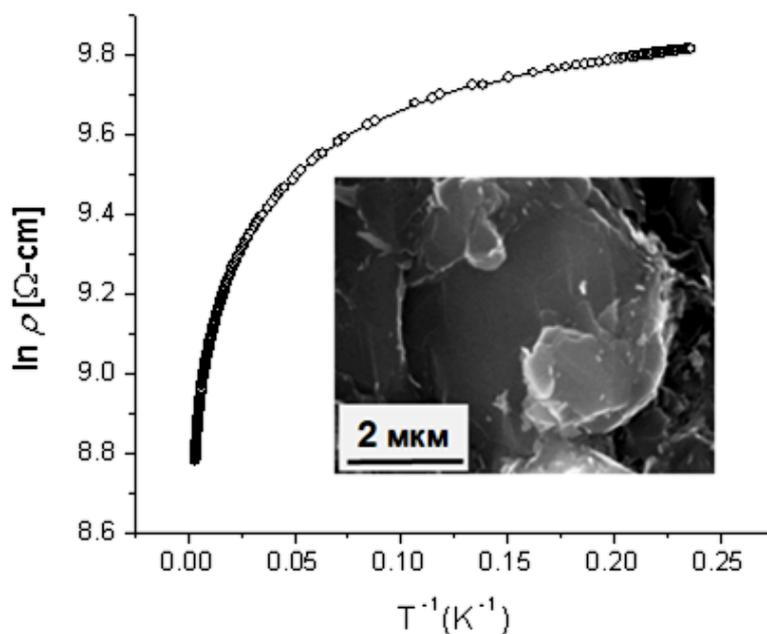
При общей близости параметров решетки графитоподобной *hBCN* фазы к гексагональному нитриду бора принципиально отличными оказались ее электрические характеристики. Для проведения измерений образцы после синтеза растирались в порошок, который затем компактировался под давлением при параметрах, близких к условиям синтеза. Измерения на компактах показали, что с ростом размеров частиц гетеро-графеновой фазы и совершенства ее структуры удельное электрическое сопротивление образцов при комнатной температуре возрастает на несколько порядков с единиц *Ом-см* до десятков *кОм-см*. На всех образцах выявлена необычная зависимость электрического сопротивления от температуры (см. рис. 4), но формально эту фазу можно считать вырожденным полупроводником. В температурном интервале от 5 до 300К локальная энергия активации линейно увеличивается при росте температуры, причем в каждой точке (особенно для низкоомных образцов) она существенно меньше температуры. Полученные результаты подтверждают наличие в гетеро-графеновой фазе широкого спектра примесных уровней, связанных с наличием различных точечных (замещение атомов бора и азота углеродом, вакансии) и линейных (дислокации) дефектов в монослое.

Тройная кубическая фаза формируется в виде индивидуальных кристаллов путем трансформации слоистой гексагональной решетки графитоподобных частиц. При варьировании термобарических параметров могут быть получены частицы с размерами от 0,05 (см. рис. 5 а) до 5 мкм.

Гетеро-алмазная (*cBCN*) фаза имеет структуру сфалерита (пространственная группа  $F4-3m$ ), т.е. ее пики на дифрактограмме соответствуют кубическому нитриду бора. В случае использования для синтеза меламина параметр решетки *cBCN* близок к нитриду бора, а из смесей бора с нитридом углерода формируются кристаллы, ячейка которых увеличена приблизительно на 1%.

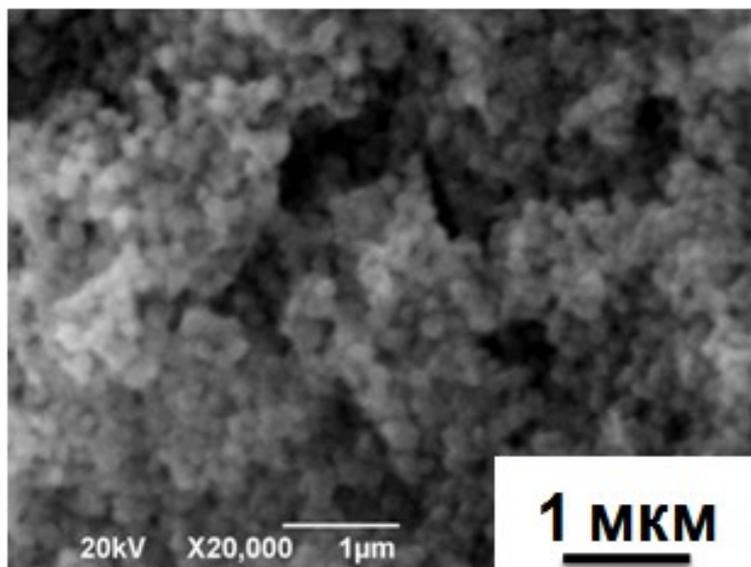


а

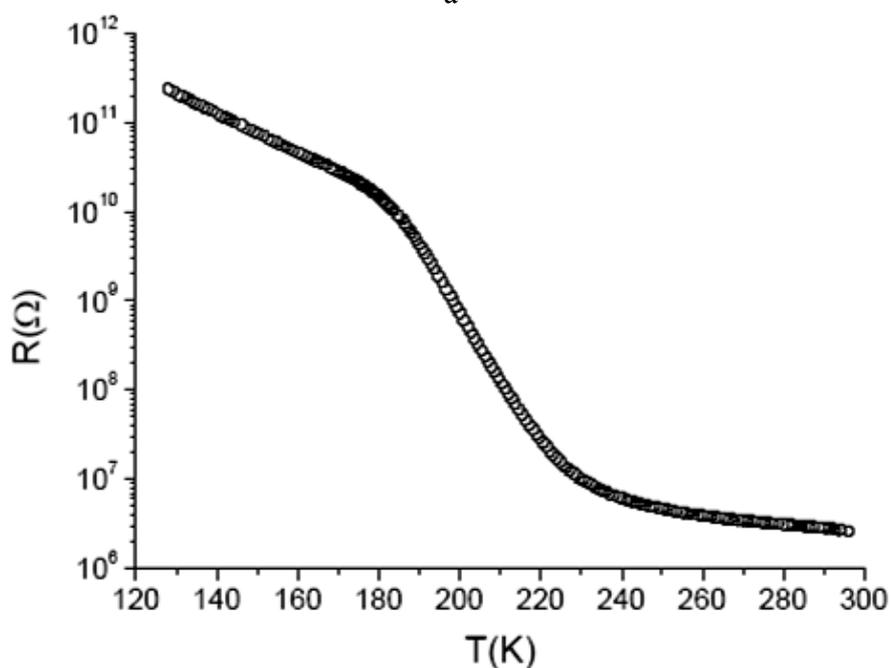


б

Рис. 4. Температурная зависимость электрического сопротивления *hBCN* фазы. а – синтез и спекание при 5,0 и 1100°C, б – 5,0 и 1500°C.



а



б

Рис. 5. Анализ гетеро-алмазной фазы: а – наноразмерные кристаллы  $cBCN$ , б – температурная зависимость электросопротивления компакта.

На основании рентгеновских данных было проведено уточнение параметров гетеро-алмазной фазы с использованием метода Ритвельда и пакета программ GSAS. Согласно результатам уточнения, атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции как и в кубическом нитриде бора, а углерод распределяется между этими позициями, частично замещая и бор и азот. Установлено, что параметр решетки новой фазы изменяется в небольшом интервале. Его максимальное значение ( $3,65515\text{\AA}$ ) было зафиксировано при использовании наносферической модификации  $C_3N_4$ ,

содержащей около 15% кислорода. В этом случае состав тройной фазы -  $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$ . С увеличением размеров частиц нитрида углерода количество кислорода в них и параметр решетки тройной фазы снижаются. По результатам уточнения кислород может занимать только позиции азота, а его количество в  $BCN$  фазе составляет около 4%. Полученные нами результаты нашли подтверждение в работе [8]. Ее авторы научились анализировать монослойные материалы с определением химического типа единичных атомов. На примере монослоя с базовой структурой нитрида бора ими установлены позиции замещения углеродом и кислородом. Углерод идентифицирован в виде пар соседних атомов и бензольного кольца, а кислород – в виде отдельных атомов только в позициях азота.

При измерении электрического сопротивления компакта из частиц гетеро-алмазной фазы (см. рис. 5 б) было обнаружено, что в интервале температур 190–220K зависимость сопротивления от температуры имеет вид  $R \sim \exp(E_A/kT)$  с энергией активации  $E_A = 0,61$  эВ, которая не наблюдается в кубическом нитриде бора.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения гетеро-графеновых и гетеро-алмазных фаз с базовой структурой нитрида бора. Синтез ведется при давлениях, доступных для массовой наработки материалов. Содержание углерода в этих фазах составляет около 10%. Он гомогенно распределен в решетке, замещая бор и азот, а кислород находится только в позициях азота. Электрическое сопротивление частиц гетеро-графеновой фазы может целенаправленно меняться в широком диапазоне, поэтому они могут представлять интерес в качестве материала для резисторов. Нано и микрокристаллы гетеро-алмазной фазы имеют перспективу использования в качестве суперабразива или синтеза сверхтвердых композитов.

*Работа выполнена за счет финансовой поддержки гранта РФФИ 13-03-00458.*

### **Библиографический список:**

1. **Solozhenko, V.L.** Synthesis of superhard cubic  $BC_2N$  / V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D.C. Rubie // Applied Physic Letters. – 2001. – V. 78. – I. 10. – P. 1385-1387.
2. **Zhao, Y.** Superhard  $B-C-N$  materials synthesized in nanostructured bulks / Y. Zhao, D.W. He, L.L. Daemen et al. // Journal of Materials Research. – 2002. – V. 17. – I. 12. – P. 3139-3145.
3. **V.P. Filonenko.** High pressure synthesis of new heterodiamond phase / V.P. Filonenko, V.A. Davydov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov, V.N. Khabashesku // Diamond & Related Materials. – 2010. – V. 19. – I. 5-6. – P. 541-544.

4. **Da-Peng, Y.** Chemical synthesis and characterization of Flaky h-BCN at high pressure and high temperature / Y. Da-Peng, L. Ying-Ai, Y. Xu-Xin et al. // Chinese Physics Letters. – 2007. – V. 24. – I. 4. – P. 1088-1092.
5. **Tiana, Y.J.** *B–C–N* compound synthesized under high temperature and high pressure / Y.J. Tiana, J.L. Hea, D.L. Yua et al. // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2007. – V. 157. – I. 1-2. – P. 245–251.
6. **Khabashesku, V.N.** Carbonitride nanomaterials, thin films and solids / V.N. Khabashesku and J. L. Margrave // Advanced Eng. Mater. – 2002. – V. 4. – I. 9. – P. 671-675.
7. **Филоненко, В.П.** Синтез новой кубической фазы в системе *B–C–N* / В.П. Филоненко, В.Н. Хабашеску, В.А. Давыдов и др. // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 4. – С. 462-468.
8. **Krivanek, O.L.** Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy / O.L. Krivanek, M.F. Chisholm, V. Nicolosi et al. // Nature B. – 2010. – V. 464. – I. 7288. – P. 571-574.

УДК 548:537.611.44

## РАСЧЕТ МАГНИТНОГО ВКЛАДА В ТЕПЛОЕМКОСТЬ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ИЗИНГОВСКИХ МАГНЕТИКОВ

Е.В. Шабунина, М.Е. Шабунин, Д.В. Спириин, В.Н. Удодов  
Хакасский государственный университет им.Н.Ф. Катанова,  
65500, Хакасия, Абакан, пр. Ленина, 90  
galichinaev@mail.ru

**Аннотация:** Методом Монте-Карло исследовано влияние температуры, взаимодействий до третьих соседей и размеров на теплоемкость малой магнитной системы в рамках одномерной модели Изинга.

**Ключевые слова:** теплоемкость, модель Изинга, одномерная цепочка, магнетик, квазиодномерные соединения.

Наиболее перспективными и актуальными на сегодняшний день являются исследования низкоразмерного магнетизма, при этом низкоразмерность подразумевает как уменьшение размерности пространства (рассмотрение магнитных пленок и нитей), так и уменьшение линейных размеров магнитных образцов (переход к наноразмерам) [1-4]. Одномерная модель может также служить хорошим приближением для некоторых особенных физических систем, формирование магнитной подсистемы пониженной размерности в которых связано с особенностями строения кристаллической решетки данного вещества (квазиодномерные и квазидвумерные объекты). В этом свете становится понятным возобновление интереса к моделям, дающим хорошую точность в двумерных и одномерных случаях – модели Изинга, модели Гейзенберга, XY-модели, модели Поттса и т.д. [5-7]. При этом выбор модели производят исходя из свойств конкретного материала, выбранного объектом исследования.

Взаимодействия между магнитными ионами являются близкодействующими, то есть важно учитывать соседей по решетке не дальше 4-й координационной сферы, однако эффективные размеры этого взаимодействия гораздо больше. Магнитные взаимодействия существуют при любой температуре, при понижении  $T$  их эффективность возрастает [8]. В данном свете классическая модель Изинга, учитывающая взаимодействие в первой координационной сфере, требует модификации: учет примесей, дальнего взаимодействия, анизотропии и пр.

Одной из важных термодинамических характеристик тела является теплоемкость, не менее показателен ее критический индекс. В данной работе рассчитана теплоемкость для одномерной модели Изинга при различных температурах (температура выражена в единицах  $J_1/k_B$ ), размерах системы и энергиях взаимодействия во второй координационной сфере. При исследовании модели использовались методы численного

моделирования, в основе которых лежит классический алгоритм Метрополиса с модифицированным выражением для энергии

$$E = -J_1 \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} S_i S_{i+2} - J_3 \sum_{i=1}^{N-3} S_i S_{i+3} - H \sum_{i=1}^N S_i, \quad (1)$$

где  $J_1, J_2, J_3$  – энергия обменного взаимодействия спинов в первой, во второй и третьей координационных сферах соответственно,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля,  $S_i$  – проекция вектора спина на выбранную ось,  $N$  – количество узлов в системе,  $i$  – номер узла.

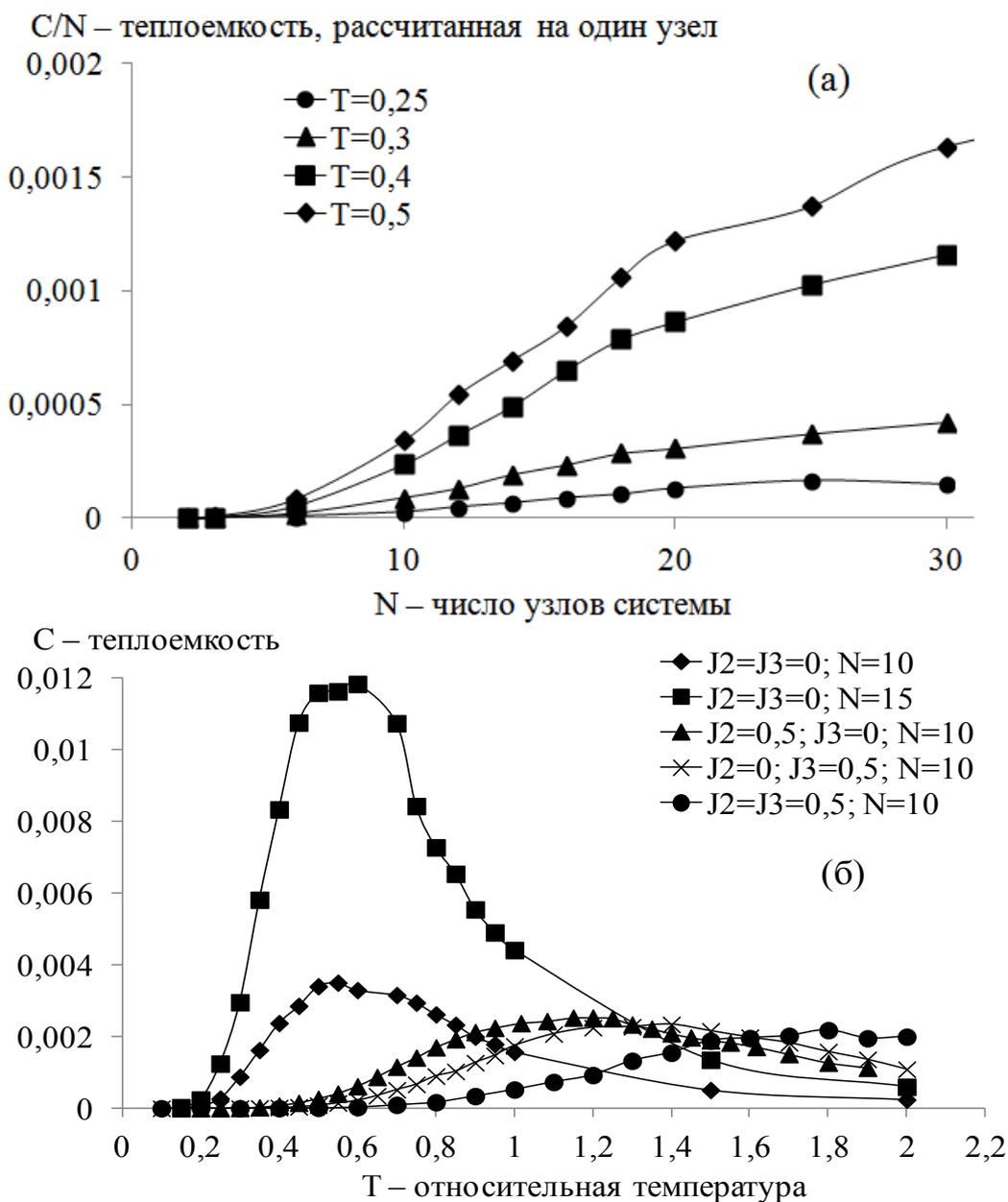


Рис. 1. а – зависимость теплоемкости  $C/N$ , рассчитанной на один узел, от размеров системы, б – зависимость теплоемкости от температуры системы.

Одномерная модель Изинга представляет собой одномерную решетку, содержащую  $N$  узлов. Узлом решетки в модели может быть атом, группа атомов или молекул. Граничные условия цепочки задаются как «оборванные концы», что подразумевает изолированный магнитный кластер. Алгоритм Метрополиса с динамикой опрокидывания спина является вполне разумным приближением к реальной динамике анизотропного магнетика, спины которого связаны с колебаниями решетки. Эта связь приводит к беспорядочному опрокидыванию спинов. Такой стохастический процесс, по сути, соответствует процессу генерируемому методом Монте-Карло в рамках алгоритма.

Метод измерения теплоемкости основан на связи  $C$  со статистическими флуктуациями полной энергии в каноническом ансамбле [9]. Зависимость теплоемкости от размеров системы для малой магнитной системы (до 50 узлов) является монотонно возрастающей для всех исследуемых температур. При этом для цепочки достаточной длины наблюдается насыщение (теплоемкость перестает зависеть от размера системы) которое происходит быстрее при низких температурах (см. рис. 1 а).

Температурная зависимость теплоемкости имеет характерный для одномерных систем максимум (рис. 1 б) [10]. При увеличении размеров системы он становится более выраженным и узким, однако его расположение по шкале температур сохраняется. Увеличение радиуса взаимодействия приводит к смещению максимума в область более высоких температур, делая его более пологим.

Критический индекс теплоемкости рассчитывался в критической области. Температура выбирается на основе анализа зависимости корреляционной длины от температуры, таким образом, чтобы система находилась в критической области (размеры системы мало отличаются от корреляционной длины). Граница критической области определяется из соображений максимума производной корреляционной длины по температуре.

На рис. 2 а представлены зависимости критического индекса теплоемкости от размеров одномерной системы для различных температур. Индекс, в пределах погрешности расчета, можно считать постоянным для определенной температуры. Значения  $\alpha$  отрицательны и существенно ниже, полученных для макротел.

Критический индекс теплоемкости обладает сильной зависимостью от температуры, резко увеличиваясь с ее ростом (см. рис. 2 б). Строго говоря, критический индекс вычисляется в пределе температуры стремящейся к критической, то есть необходимо учитывать расчетные точки при самой низкой температуре. Остальные точки имеют

вспомогательный характер. Учет взаимодействий во второй и третьей координационных сферах ослабляет зависимость  $\alpha$  от  $T$ , причем взаимодействие третьих соседей более существенно.

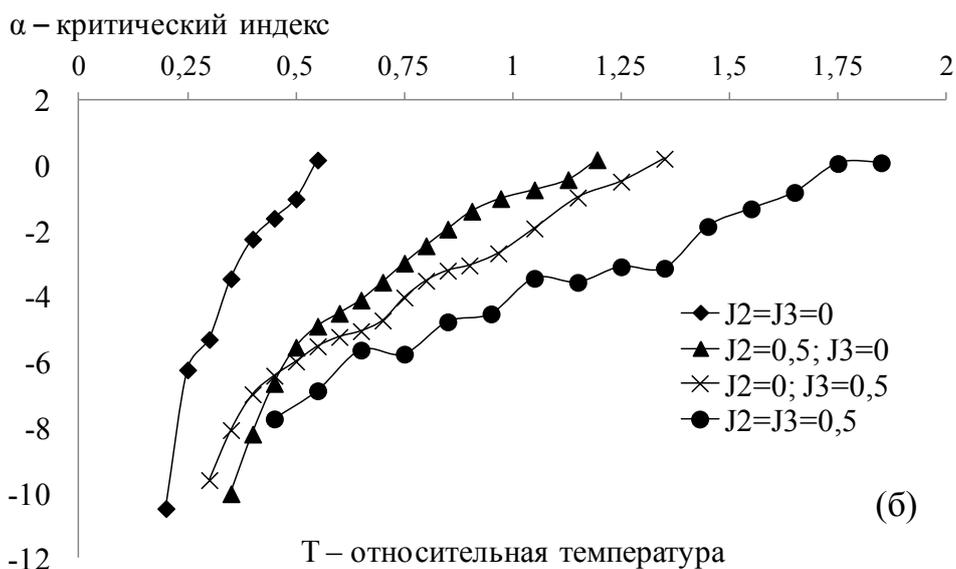
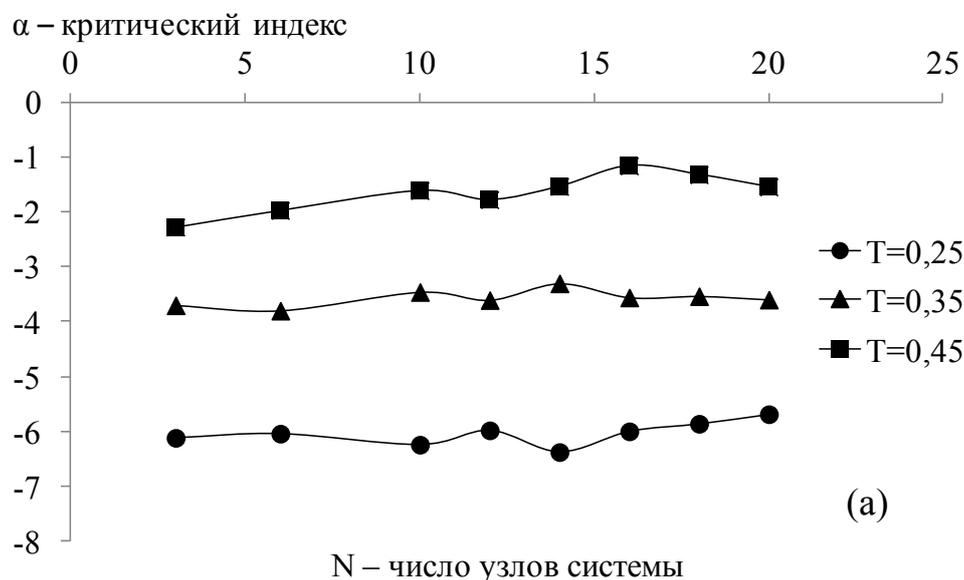


Рис. 2. Зависимость критического индекса теплоемкости  $\alpha$  : а – от размеров системы, б – от температуры.

Влияние взаимодействия во второй координационной сфере проявляется следующим образом: рост энергии взаимодействия во второй координационной сфере приводит к постепенному уменьшению теплоемкости. При низкой температуре это влияние наиболее сильное. Если мы построим график зависимости натурального логарифма теплоемкости от  $J_2$ , то увидим что с ростом температуры эта зависимость

приближается к линейной (см. рис. 3 а). Таким образом, мы можем сделать вывод, что при увеличении энергии взаимодействия во второй координационной сфере теплоемкость квазиодномерного магнетика убывает по экспоненциальному закону.

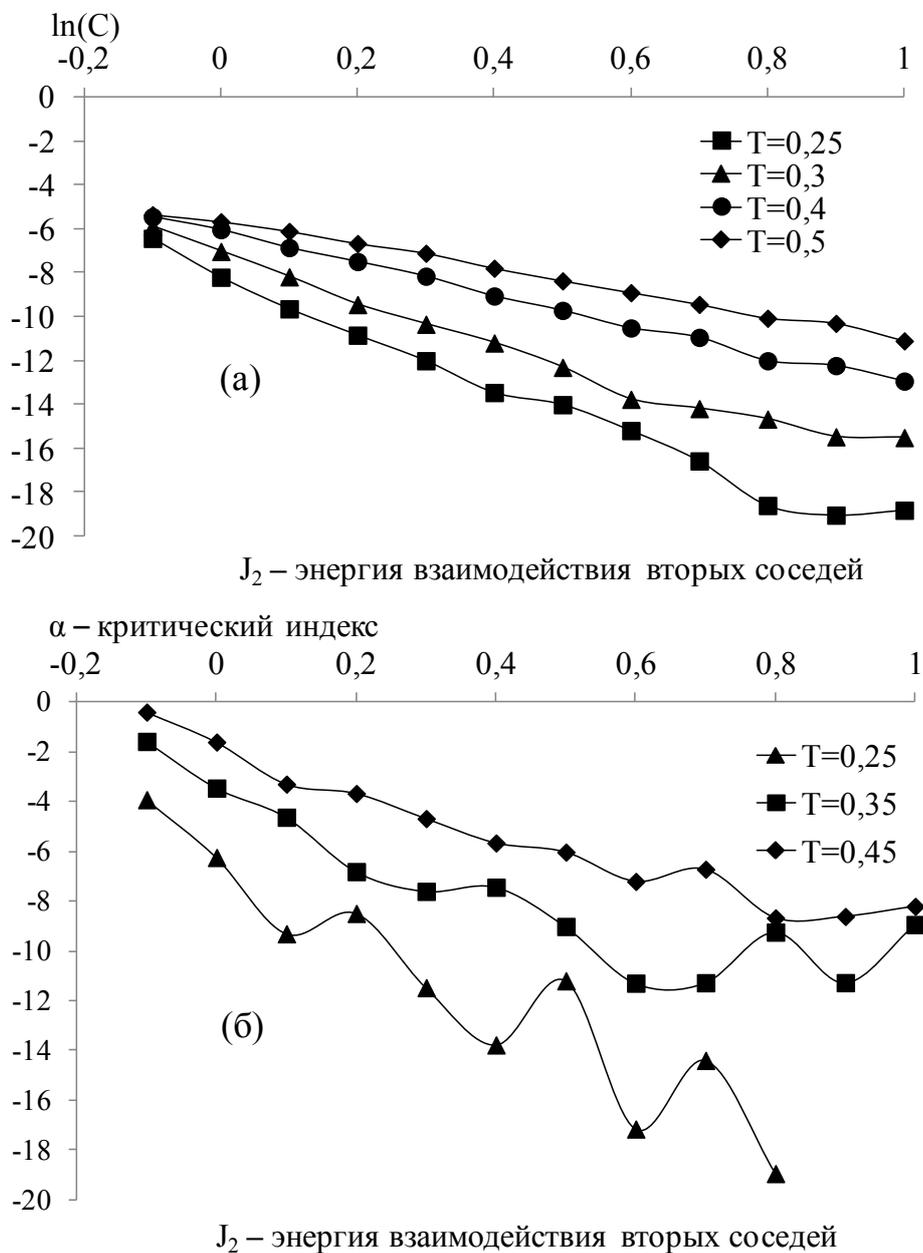
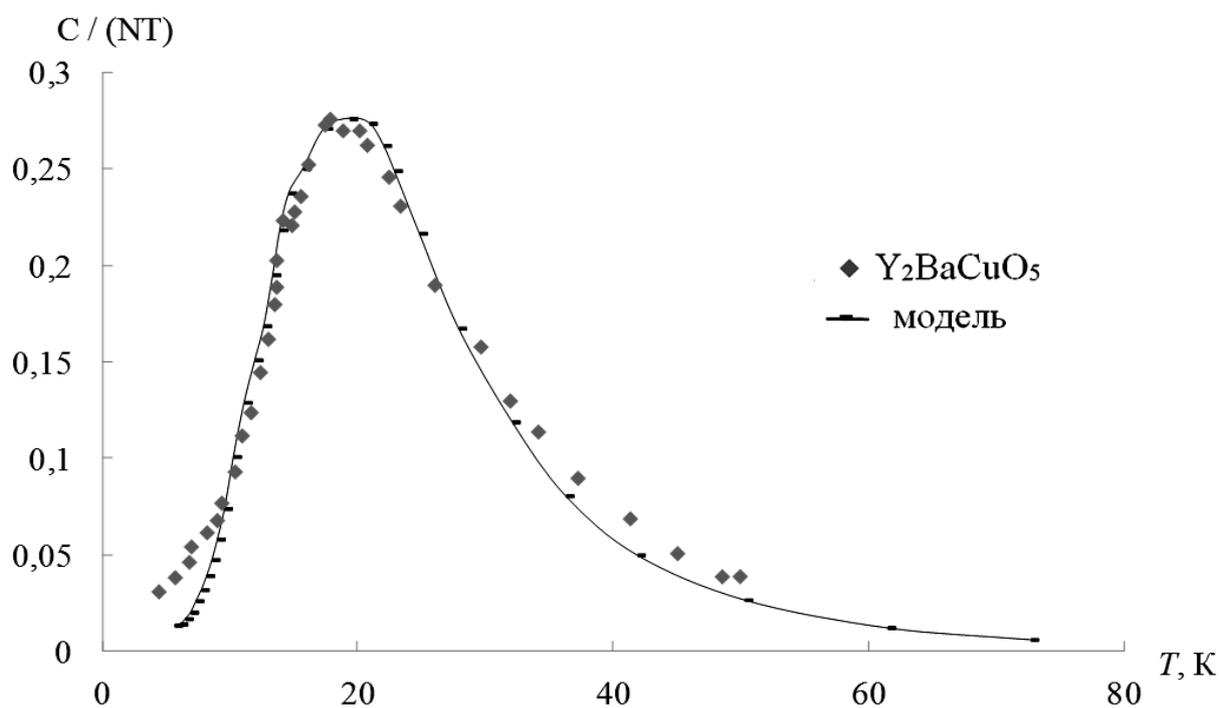


Рис. 3. Зависимость: а – натурального логарифма теплоемкости от энергии взаимодействия  $J_2$ , б – критического индекса теплоемкости  $\alpha$  от  $J_2$ .

При росте  $J_2$  наблюдается постепенное уменьшение значений индекса, на малых температурах появляются отклонения случайного характера (рис. 3 б).



Магнитная теплоемкость, J/моль К

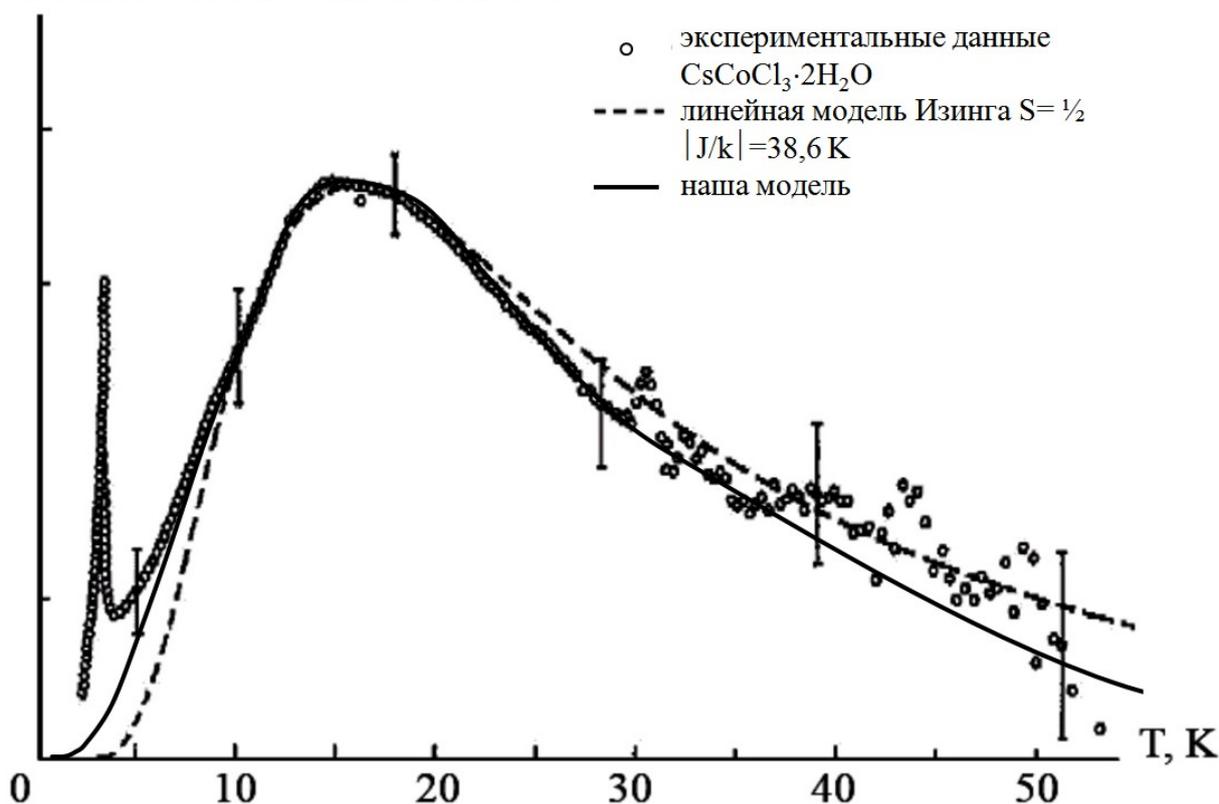


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости  $Y_2BaCuO_5$  (верхний рисунок)  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$  (нижний рисунок).

Полученные результаты по теплоемкости позволяют провести сравнение с экспериментальными данными для магнитных квазиодномерных систем. Рассмотрим соединение  $Y_2BaCuO_5$ , оно имеет параметр обмена  $|J/k|=42K$  и экспериментальный график его теплоемкости [11] приведен на рис. 4 а. Наилучшее соответствие с моделью наблюдалось при параметрах  $J_2=0,08$ ,  $J_3=0,01$ , для снятия эффектов размера теплоемкость рассчитывалась на один узел. Расхождение происходит в области низких и высоких температур. Также было проведено сравнение с данными для соединения  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ . На рис. 4 б приведены экспериментальные данные [12], теоретический расчет для классической модели Изинга и расчет для нашей модели с параметрами  $J_2=-0,1$ ,  $J_{1-4}=0,1$ . В области температур от  $7K$  до  $35K$  модифицированная модель показывает лучшее согласие с экспериментальными данными для квазиодномерных магнитных систем. Острый максимум при  $T < 5K$  является проявлением трехмерности реального магнетика.

Таким образом, поведение теплоемкости низкоразмерных малых систем значительно отличается от подобных зависимостей для макротел: теряется универсальность критического индекса теплоемкости. Наблюдается рост удельной теплоемкости при увеличении размеров системы. Температурная кривая  $C(T)$  имеет максимум, положение которого зависит от энергий взаимодействия второй и третьей координационной сфере, на высоту максимума влияет размер системы. Критический индекс теплоемкости увеличивается с ростом температуры (при этом учет дальнего взаимодействия ослабляет эту зависимость), от размера системы он зависит слабо. Доказано, что индекс  $\alpha$  существенно зависит от характера взаимодействия. Увеличение энергии взаимодействия вторых и третьих соседей приводит к уменьшению значений  $\alpha$  до  $-19$ , что необычно и пока не наблюдалось экспериментально. Однако, исходя из анализа точного решения одномерной модели Изинга [13], можно заключить, что критический индекс теплоемкости может быть сколь угодно мал (и отрицателен).

### **Библиографический список:**

1. Li, W. Heat conduction in one-dimensional aperiodic quantum Ising chains / W. Li, P. Tong // Physical Review E: Third Series. – 2011. – V. 83. – I. 3. – P. 031128-1-031128-6.
2. Vindigni, A. Selection rules for single-chain-magnet behavior in non-collinear Ising systems / A. Vindigni, M. G. Pini // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – № 23. – P. 236007-1-236007-15.

3. **Soto, R.** Metastable states in the Ising model studied by the Monte-Carlo simulations: application to the spin-chain compound  $Ca_3Co_2O_6$  / R. Soto, G. Martinez, M.N. Baibich, J.M. Florez, P. Vargas // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – I. 18. – P. 184422-1-184422-8.
4. **Suarez, J.R.** Magneto-elastic phase transitions in one-dimensional systems / J.R. Suarez, E. Vallejo, O. Navarro, M. Avignon // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – № 4. – P. 046001-1-046001-8.
5. **Бэкстер, Р.** Точно решаемые модели в статистической механике / Р. Бэкстер: пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 488 с.
6. **Нагаев, Э.Л.** Магнетики со сложными обменными взаимодействиями / Э.Л. Нагаев. – М.: Наука, 1988. – 232 с.
7. **Захаров, А.Ю.** Решёточные модели статистической физики: учебно-методическое пособие / А.Ю. Захаров. – Великий Новгород: Изд-во – НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2006. – 74 с.
8. **Маркин, М.М.** Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики / М.М. Маркин // Лекции блока «Магнетизм», Физический факультет МГУ. Электронный ресурс: [http://nano.msu.ru/files/materials/VII\\_2009/condensed\\_matter/lecture\\_m\\_05.pdf](http://nano.msu.ru/files/materials/VII_2009/condensed_matter/lecture_m_05.pdf).
9. **Гулд, Х.** Компьютерное моделирование в физике: часть 2 / Х. Гулд. – М.: Мир, 1990. – 400 с.
10. **Александров, К.С.** Магнитные фазовые переходы в галоидных кристаллах / К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спешакова. – Новосибирск: Наука, 1983. – 192 с.
11. **Кнафо, W.** Heat capacity and magnetic phase diagram of the low-dimensional antiferromagnet  $Y_2BaCuO_5$  / W. Knafo, C. Meingast, A. Inaba, Th. Wolf // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. – № 33. – P. 33208-1-335208-7.
12. **Kopinga, K.** Magnetic and lattice heat capacity of some pseudo one-dimensional systems / K. Kopinga. – Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1976. – 126 p.
13. **Удодов, В.Н.** Характер фазового перехода в одномерной традиционной модели Изинга и переходы дробного рода / В.Н. Удодов // *Материалы XII Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем»*. – Красноярск: Изд-во Института вычислительного моделирования СО РАН, 2009. – С. 175-180.

УДК 669.872:548.735

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА

**Sn – 32 мас. %Cd**

В.Г. Шепелевич

*Белорусский государственный университет  
Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4  
Shepelevich@bsu.by*

**Аннотация:** Быстрозатвердевший эвтектический сплав  $Sn-32$  мас. %Cd состоит из твердых растворов олова и кадмия. В выделениях олова и кадмия образуется микрокристаллическая структура со средним размером менее 1 мкм. Формирование структуры в фольге обусловлено распадом жидкого раствора и последующей кристаллизацией жидких фаз, обогащенных оловом и кадмием.

**Ключевые слова:** *высокоскоростная кристаллизация, олово, кадмий, дисперсные частицы, фольга.*

В последнее десятилетие активно ведутся исследования структуры и свойств легкоплавких сплавов на основе олова, индия, висмута, цинка и др. При этом особый интерес вызывают исследования, связанные с получением сплавов высокоскоростным затвердеванием [1-5], относящимся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям [6]. Но при скоростях охлаждения жидкой фазы  $10^5$  K/c и выше в быстрозатвердевших сплавах формируется структура, которая существенно отличается от структуры, получаемой при использовании традиционных методов получения материалов и термической обработки. Припои на основе системы олово – кадмий характеризуются высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью, благодаря чему находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе при создании новой техники. Однако формирование структуры эвтектических сплавов при высокоскоростном затвердевании изучено недостаточно [7-8]. В связи с этим исследование структуры эвтектического сплава  $Sn-32$  мас. % Cd, полученного при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава, является актуальным.

Эвтектический сплав  $Sn-32$  мас. % Cd получен сплавлением компонентов, чистота которых не хуже 99,99%, в кварцевой ампуле. Фольги сплава получены кристаллизацией капли расплава массой  $\approx 0,2$  г на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Линейная скорость поверхности кристаллизатора 15 м/с. Толщина исследуемых фольг находилась в пределах 40...80 мкм. Скорость охлаждения расплава при получении фольг, как показал расчет [9], составила  $\approx 5 \cdot 10^5$  K/c. Микроструктура фольг и массивных образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа LEO

1455 VP фирмы «Карл Цейс». При исследовании зеренной структуры фольг применялся метод дифракции отраженных электронов, который осуществлялся с помощью специальной приставки фазового анализа «НKL CHANNEL 5» к растровому микроскопу. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3. Определение среднего размера частиц, удельной поверхности межфазной  $S_{ipb}$  и высокоугловых границ зерен  $S_b$  использовался метод случайных секущих [10].

На дифрактограмме быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава  $Sn-32 \text{ мас. \% } Cd$  наблюдаются дифракционные линии олова (200, 220, 211, 302 и др.) и кадмия (0002, 00 $\bar{1}0$ , 10 $\bar{1}1$ ). Дифракционных линий, не принадлежащих олову и кадмию, не было обнаружено, т. е., быстрозатвердевшие фольги являются двухфазными, состоящими из твердых растворов олова и кадмия (в дальнейшем олова и кадмия), а выделений промежуточной  $\beta$ -фазы, существующей в интервале температур от 133 до 323°C, не зафиксировано.

Изображение поперечного сечения фольги, которое получено с помощью растрового электронного микроскопа вблизи поверхности фольги  $A$ , примыкающей к кристаллизатору, противоположной поверхности фольги  $B$ , контактирующей с атмосферой, и средней части фольги, приведено на рис. 1. В фольге наблюдаются мелкие и крупные частицы кадмия с размером от 0,05 мкм до 4 мкм.

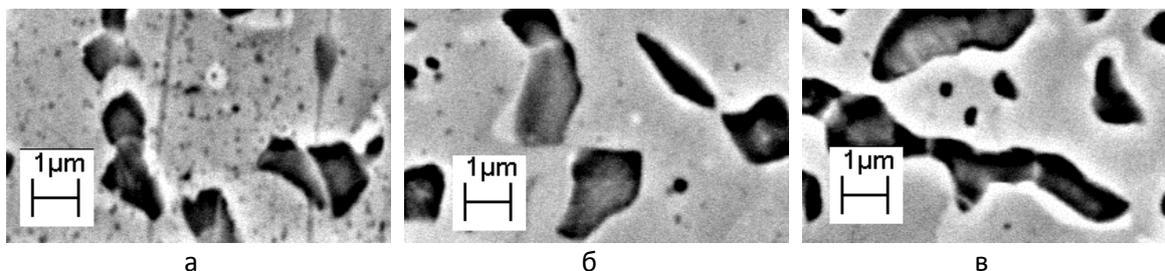


Рис. 1. Микроструктура сечения фольги сплава  $Sn-32 \text{ мас. \% } Cd$  (слои, прилегающие к поверхностям  $A$ (а) и  $B$ (в) фольги, и ее середина (б)).

Распределение сечений частиц кадмия по сечению фольги является неоднородным. Наибольшая плотность  $N$  сечений мелких частиц находится в слое, прилегающем к поверхности  $A$  фольги. Зависимость  $N(x)$  от расстояния  $x$  до поверхности фольги  $A$  приведена на рис. 2. На этом же рисунке представлен и график зависимости удельной поверхности межфазной границы олово-кадмий  $S_{ipb}(x)$ . С перемещением фронта кристаллизации от поверхности  $A$  к поверхности  $B$  плотность сечений

частиц и удельная поверхность межфазной границы уменьшаются. Изменение объемной доли кадмия при этом не превышает 10%.

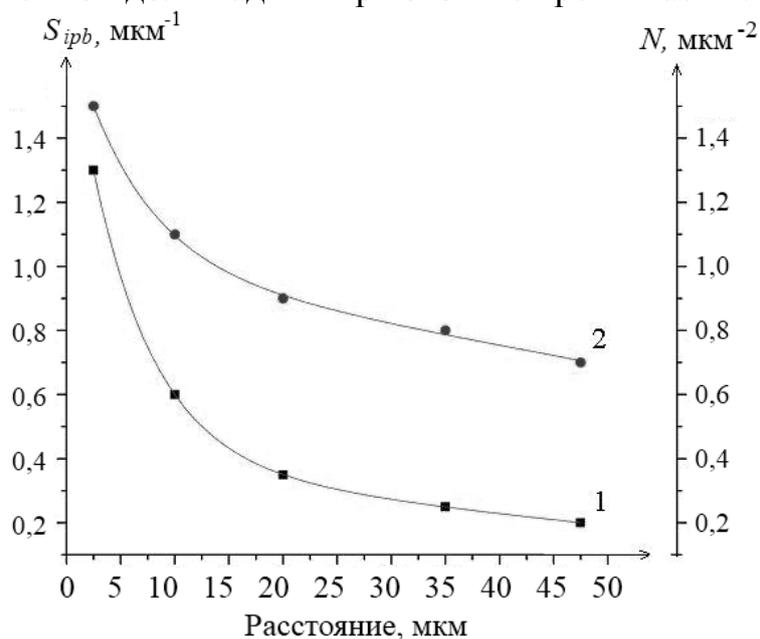


Рис. 2. Зависимость плотности сечений частиц кадмия  $N(1)$  и удельной поверхности межфазной границы  $S(2)$  от расстояния  $x$  до поверхности фольги  $A$ .

Зеренная структура в выделениях олова и кадмия, обнаруженная методом дифракции электронов, представлена на рис. 3. Высокоугловые границы зерен обеих фаз выделены темными линиями. Число сечений зерен на сечениях выделений олова достигает двух десятков, а в сечениях выделений кадмия в несколько раз меньше. Методом секущих определен средний размер зерен  $\bar{d}^{Sn} = 0,89$  мкм и удельная поверхность высокоугловых границ зерен  $S_B^{Sn} = 2,0$  мкм<sup>-1</sup> для олова. Для кадмия  $\bar{d}^{Cd} = 0,77$  мкм и  $S_B^{Cd} = 0,14$  мкм<sup>-1</sup>.

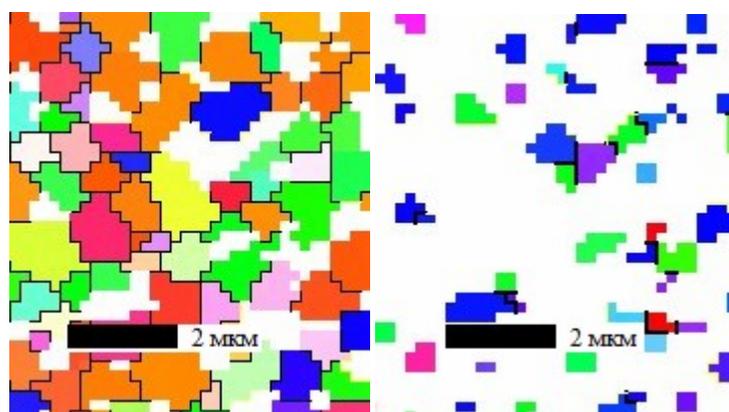


Рис. 3. Зеренная структура выделений олова(а) и кадмия(б) в фольге.

Соседние зерна в выделениях каждой фазы разориентированы друг относительно друга, что иллюстрируется рис. 4. При этом наблюдаются различные ориентировки между зернами олова и кадмия. В больших зернах обеих фаз наблюдаются и малоугловые границы. Но их удельная поверхность на порядок меньше удельной поверхности высокоугловых границ.

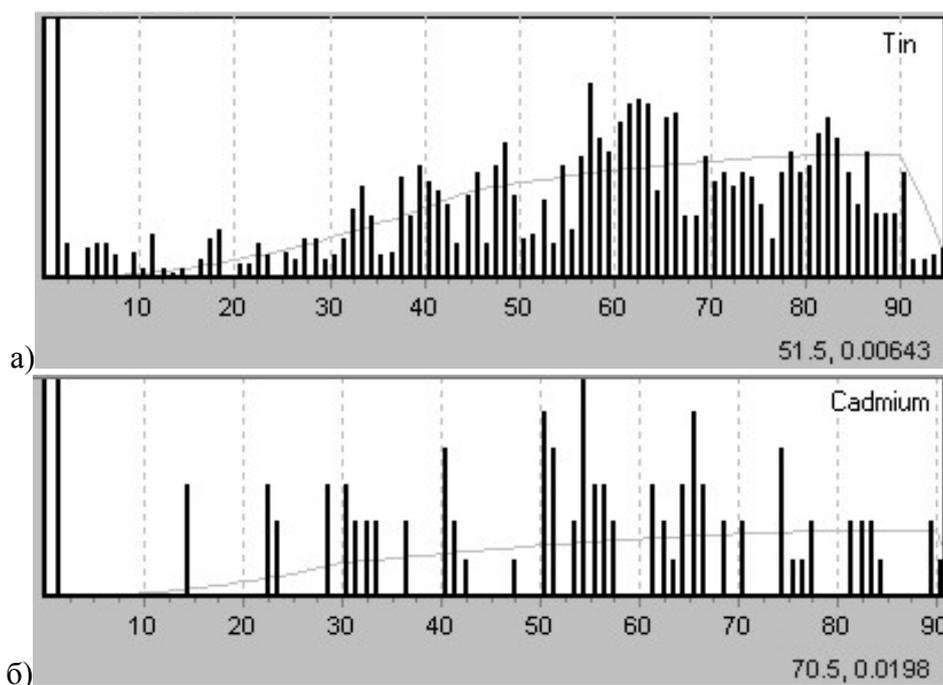


Рис. 4. Разориентация соседних зерен олова (а) и кадмия (б) в фольге.

Формирование наблюдаемой структуры в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава  $Sn-32 \text{ мас. \%Cd}$  может быть объяснено в рамках следующей модели. При перегреве расплава результате энергетических и концентрационных флуктуаций образуются и исчезают области с повышенной концентрацией каждого из компонентов, структура которых характерна для кристаллических фаз данной системы [11]. При охлаждении ниже эвтектической температуры расплав находится в неустойчивом состоянии из-за того, что он является переохлажденным жидким раствором и пересыщенным одновременно обоими компонентами [12]. Распад пересыщенного жидкого раствора может протекать по спинодальному механизму и механизму образования и роста зародышей кристаллических фаз [6,7,12-14]. Реализация того или другого механизма связана с состоянием жидкого раствора, в том числе и степенью переохлаждения. При сверхбыстрой закалке степень переохлаждения олова достигает не менее  $100K$  [8]. При такой степени переохлаждения расплав может оказаться в состоянии, находящемся под спинодалью. В ряде работ [6,7,13-15] проведен анализ структурных превращений в

переохлажденных жидких металлах. В работе [14] считается, что время развития спиnodального распада пересыщенного жидкого раствора сплава  $Co-50$  ат. %  $Cu$ , переохлажденного на  $100K$ , происходит в интервале  $10^{-11} \dots 10^{-8} c$ . В переохлажденных на  $100K$  расплавах алюминия и никеля время появления зародышей кристаллической фазы при толщинах фольг  $5 \dots 50$  мкм составляет  $10^{-6} \dots 10^{-3} c$  [15]. В переохлажденных жидких сплавах этих металлов этот процесс будет еще более длительным. Кроме того, формируемая структура при спиnodальном распаде в системе  $Co-Cu$  подобна структуре быстрозатвердевших фольг эвтектических сплавов  $Sn-58$  масс. %  $Bi$  [16],  $Bi-40$  масс. %  $Cd$  [17] и в изучаемом сплаве  $Sn-32$  масс. %  $Cd$ . В связи с отмеченными фактами можно считать, что в переохлажденной жидкости состава  $Sn-32$  масс. %  $Cd$   $L_{II}$  на  $\approx 100K$  происходит спиnodальный распад, ведущий к ее расслоению на две жидкие фазы, одна из которых обогащена оловом  $L^{Sn}$ , а вторая – кадмием  $L^{Cd}$ . В них из-за высокой степени переохлаждения происходит формирование микрокристаллической структуры, состоящей из твердых растворов олова и кадмия.

Скорость охлаждения расплава и величина его переохлаждения уменьшаются при перемещении фронта кристаллизации, что обуславливает более высокую концентрацию кадмия в твердом растворе олова в слое, прилегающем к поверхности  $A$ , чем в слое вблизи поверхности  $B$ . Последующий распад твердого раствора на основе олова приводит к неоднородному распределению дисперсных частиц кадмия диаметром менее  $0,5$  мкм в выделениях олова (рис. 1а).

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава  $Sn-32$  масс. %  $Cd$  являются двухфазными, состоят из твердых растворов олова и кадмия. Выделения кадмия распределены неоднородно в направлении теплоотвода. В выделениях олова и кадмия образуется микрокристаллическая структура со средним размером зерен  $0,8$  и  $0,9$  мкм. Формирование структуры в фольге обусловлено спиnodальным распадом жидкого раствора и последующей кристаллизацией жидких фаз, обогащенных оловом и кадмием.

### **Библиографический список:**

1. **Kamal, M.** The effect of rapid solidification on the structure, decomposition behavior, electrical and mechanical properties of the  $Sn-Cd$  binary alloys / M. Kamal, A.B. El-Bediwi, T. El-Ashram // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2004. – V. 15. – I. 4. – P. 211-217.
2. **Гусакова, О.В.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы  $Sn-Zn-Bi$  / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // Перспективные материалы. – 2010. – № 2. – С. 74-80.

3. **Шепелевич, В.Г.** Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг, бинарных сплавов индия / В.Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108. – № 3. – С. 306-312.
4. **Шепелевич, В.Г.** Структура, микротвердость и стабильность быстрозатвердевших фольг сплавов / В.Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 4. – С. 393-397.
5. **Шепелевич, В.Г.** Текстура быстрозатвердевших алюминия, свинца и их сплавов / В.Г. Шепелевич // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 94. – № 2. – С. 91-93.
6. **Васильев, В.А.** Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.Н. Пашков и др.; под ред. Б.С. Митина. – М.: СП Интермет инжиниринг, 1998. – 400 с.
7. **Данилов, Д.А.** Диаграмма морфологической неустойчивости при кристаллизации бинарных сплавов / Д.А. Данилов, П.К. Галенко // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика. Химия. – 2008. – Вып. 1. – С. 88-99.
8. **Калашников, Е.В.** Термически неустойчивые состояния в эвтектических системах / Е.В. Калашников // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67. – № 4. – С. 7-12.
9. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
10. **Чернявский, К.С.** Стереология в металловедении / К.С. Чернявский. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
11. **Баум, Б.А.** Металлические жидкости / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
12. **Таран, Ю.М.** Структура эвтектических сплавов. / Ю.М. Таран, В.И. Мазур. – М.: Металлургия, 1978. – 312 с.
13. **Скрипов, В.П.** Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) / В.П. Скрипов, А.В. Скрипов // Успехи физических наук. – 1979. – Т. 128. – № 2. – С.193-230.
14. **Афлятунова, Д.Д.** Неустойчивость фазовых границ при спинодальном распаде в жидкой фазе в условиях конвекции / Д.Д. Афлятунова, Д.Д. Кривелев // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2011. – Вып. 1. – С. 24-30.
15. **Лысенко, А.Б.** Особенности кристаллизации металлов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.Н. Борисова, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Физика металлов и металловедения. – 2008. – Т. 106. – № 5. – С. 451-460.
16. **Шепелевич, В.Г.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплава  $Sn - 58 \text{ мас. } \% Bi$  / В.Г. Шепелевич, О.В.Гусакова, Л.П. Щербаченко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 709-713.
17. **Шепелевич В.Г.** Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевших сплавов системы олово – кадмий // Вестник Белорусского университета. Серия 1. – 2013. – № 2. – С. 24-27.

УДК 621.315

**ДВУХСЛОЙНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  $Al_2O_3$   
МЕМБРАНЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ  
АНОДИРОВАНИЕМ В ЩАВЕЛЕВОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Республика Беларусь, 220013, Минск, ул. П. Бровки, 6  
ShDL@tut.by*

**Аннотация:** Разработаны технологические способы формирования пористых двухслойных  $Al_2O_3$  мембран толщиной 73–216 мкм с диаметром пор ~55 нм с использованием двухстороннего сквозного анодирования в электролите щавелевой кислоты и последующего биполярного анодирования. Получены высокая формо- и трещиностойчивость при высокотемпературных ( $> 500^\circ C$ ) воздействиях, теплопроводность ~20–23 Вт/м·К, диэлектрическая проницаемость ~7,2–7,4.

**Ключевые слова:** алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, барьерный слой, биполярное анодирование, мембрана, наноструктурированный материал.

Объект исследований – наноструктурированные бимембраны на основе свободных двухслойных пленок пористого  $Al_2O_3$ , сформированные методом двухстороннего сквозного анодирования и последующей обработкой биполярным анодированием и химическим травлением. Перспективность их использования определяется высокоупорядоченным наноструктурным характером их ячеисто-пористой морфологии, которая может контролироваться электрохимическими и температурными режимами при проведении электрохимического процесса анодирования. Мембраны на основе свободных пленок  $Al_2O_3$ , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием  $Al$  фольги и химическим удалением остаточного  $Al$ , широко освещены в научных изданиях [1-4].

Однако такая методика обладает недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон  $Al$ , с необходимостью химического травления непроанодированного  $Al$ , получением неплоскостных с признаками коробления  $Al_2O_3$  мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста  $Al-Al_2O_3$ , отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В настоящей работе представлены технологические приемы формирования бимембран на основе  $Al_2O_3$  с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных  $Al$  пластин. Однако основная проблема при таком

подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного *Al* материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных *Al* включений внутри свободных  $Al_2O_3$  бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация *Al* вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась *Al* фольга (99,99 %) толщиной ~60, 110, 160 мкм. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка под давлением ~  $10^7$  Па при 350°C в течение 1 ч для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности. Далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 мм, и осуществлялась предварительная химическая обработка в  $CrO_3:H_2SO_4$  (1:100) в течение 2–3 мин. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка *Al* в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 %:78 %) при  $T \sim 7-9^\circ C$  при напряжении 25–27В в течение 1 мин. После проведенных операций толщина *Al* пластин составляла ~50, 100, 150 мкм. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите  $H_2C_2O_4$  при  $T \sim 16-18^\circ C$  при постоянном напряжении ~55В. Предварительная стадия анодирования длилась ~10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного  $Al_2O_3$  в растворе  $CrO_3:H_3PO_4:H_2O$  при 85°C в течение 5 мин, в результате чего поверхность *Al* наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого  $Al_2O_3$ . Последующая стадия анодирования *Al* с таким текстурированием поверхности приводила к формированию  $Al_2O_3$  с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев.

В результате проведенных исследований были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного  $Al_2O_3 \sim 73, 145, 216$  мкм, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор ~55 нм, общей толщиной барьерных слоев ~140 нм, но с наличием дефектных локальных *Al* включений произвольной формы и разной величины (см. рис. 1 а). Коэффициент объемного роста при абсолютном превращении *Al* в  $Al_2O_3$  составил

~1,44–1,46. На рис. 1 б продемонстрировано СЭМ фото, характеризующее упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной  $Al_2O_3$  бипластины.

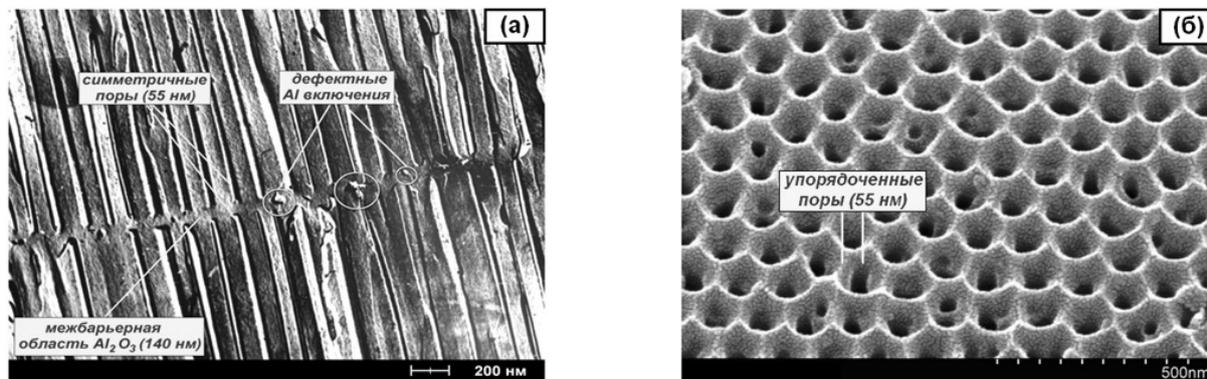


Рис. 1. СЭМ фото свободной анодной наноструктурированной  $Al_2O_3$  бимембраны толщиной ~145 мкм с упорядоченной матрицей пор ~55 нм, полученной двухсторонним сквозным анодированием: а) поперечное сечение, б) вид сверху.

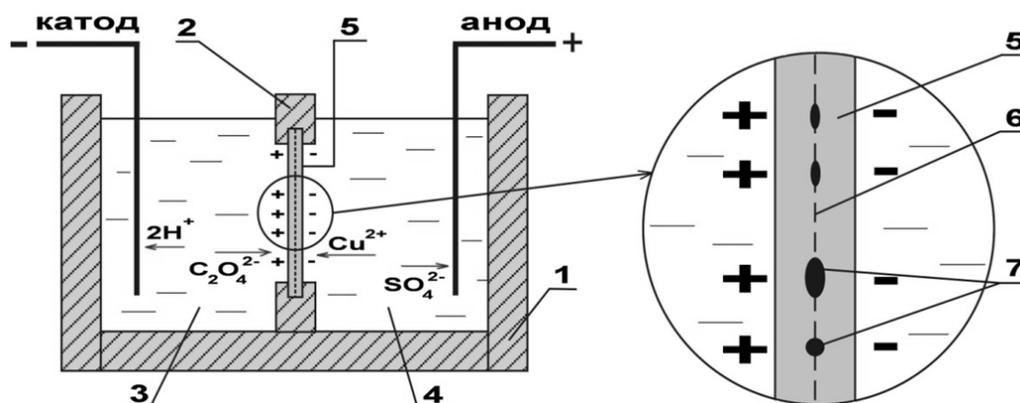


Рис. 2. Схематическое обоснование биполярного анодирования: 1 – двухкамерная электролитическая ванна, 2 – изолирующая перегородка, 3 – электролит анодирования в катодной камере, 4 – буферный электролит в анодной камере, 5 – свободная  $Al_2O_3$  бипластина (образец), 6 – область двух встречных барьерных слоев  $Al_2O_3$ , 7 – недоокисленные  $Al$  включения.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (см. рис. 2), где образец свободной  $Al_2O_3$  биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих  $Al$  вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7%  $H_2C_2O_4$ ), а с другой стороны – буферный электролит (10%  $CuSO_4$ ). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+). При включении тока ( $U \sim 55B$ ) на одной стороне бипластины напротив

*Al* включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений, а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдалось восстановление катионов ( $Cu^{2+}$ ) буферного электролита на катодной стороне напротив *Al* включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах.

На рис. 3 представлены сравнительные фото изготовленных бимембран, характеризующие эволюцию исчезновения дефектных *Al* включений при проведении процесса биполярного анодирования в течение различного времени – 0, 15, 30 мин.

Травление медных налетов для окончательной химической очистки бимембран осуществляли в 60 %  $HNO_3$  в течение 2–3 мин.

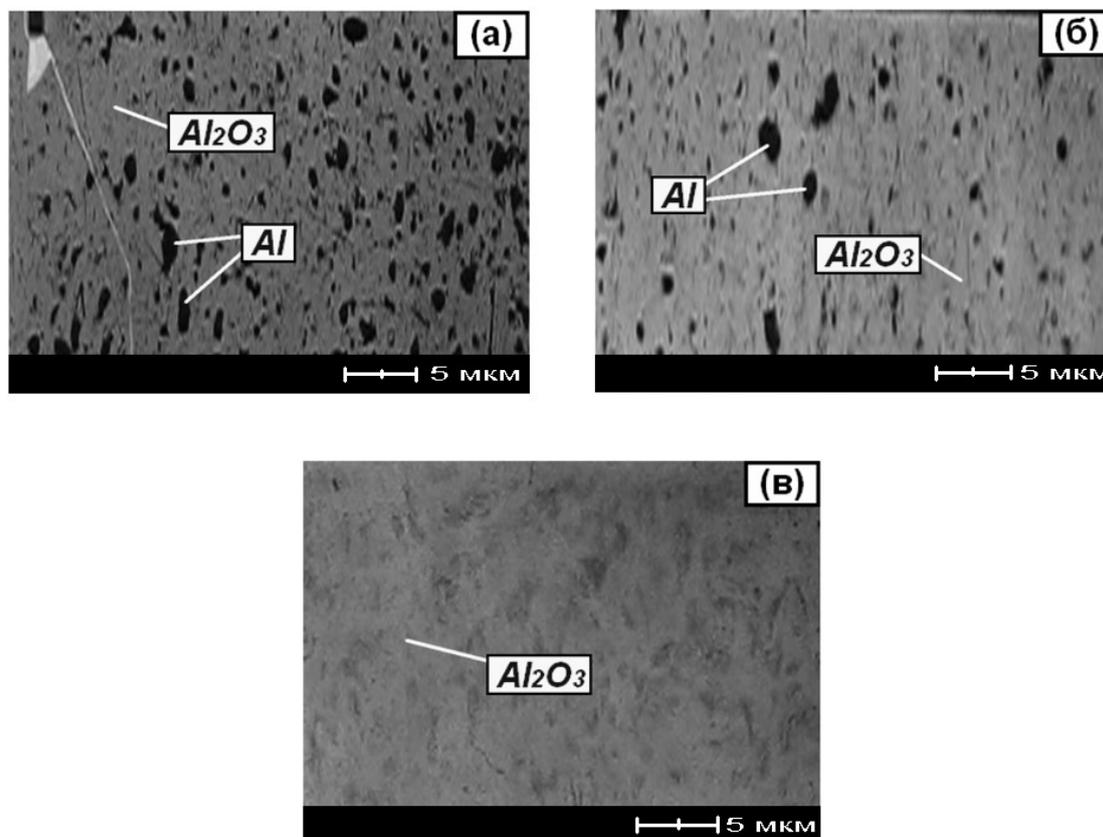


Рис. 3. Фото бимембранных  $Al_2O_3$  структур до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени: а) 0 мин, б) 15 мин, в) 30 мин.

Разработана также методика модификации пор свободных двухслойных мембран на основе нанопористого  $Al_2O_3$  путем проведения дополнительной обработки (последующего химического травления) в фосфорной  $H_3PO_4$  кислоте. В результате происходит увеличение диаметра

пор до  $\sim 70$  нм и увеличение пористости  $Al_2O_3$  с получением однородного размера пор за счет изотропного травления их стенок без опасности их механического разрушения. Кроме того, происходит снижение концентрации примесных анионов электролита, присутствующих на внешней стороне стенок пор и влияющих на процессы, происходящие при дальнейшем применении мембранных структур.

Изготовленные наноструктурированные  $Al_2O_3$  мембранные структуры обладают высокой формоустойчивостью и стойкостью к трещинообразованию при высокотемпературных ( $> 500^\circ C$ ) воздействиях. Коэффициент теплопроводности  $Al_2O_3$  составил  $\sim 20-23$  Вт/м·К, а относительная диэлектрическая проницаемость  $\sim 7,2-7,4$ .

### **Библиографический список:**

1. **Шиманович, Д.Л.** Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного  $Al_2O_3$  со сквозными модифицированными порами / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2012. – С. 188-189.
2. **Shimanovich, D.L.** Free nanostructured membranes formation of anodic  $Al_2O_3$  with open-ended pores / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // Современные средства связи: : сборник материалов XVII международной научно-технической конференции, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: Высший государственный колледж связи, 2012. – С. 140-141.
3. **Шиманович, Д.Л.** Влагодчувствительные сенсорные элементы на основе мембранных наноструктур из пористого  $Al_2O_3$  / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов (24-26 сентября 2012 года). – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2012. – С. 190-191.
4. **Shimanovich, D.L.** Membrane humidity sensor based on the nanostructured porous  $Al_2O_3$  / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // Современные средства связи: сборник материалов XVII международной научно-технической конференции, Минск (16-18 октября 2012 года). – Минск: Высший государственный колледж связи, 2012. – С. 138-139.

УДК 621.315

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКВОЗНЫХ НАНОПОРИСТЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СТРУКТУР С ИМПЛАНТИРОВАННЫМИ АЛЮМИНИЕВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники*

*Республика Беларусь, 220013, Минск, ул. П. Бровки, 6*

*ShDL@tut.by*

**Аннотация:** Исследованы технологические особенности формирования одновременно имплантированных алюминиевых элементов толщиной 5–100 мкм и свободных анодных нанопористых  $Al_2O_3$  структур путем использованием двухстороннего сквозного электрохимического анодирования. Показано, что толщина свободной алюмооксидной пластины, расположение и размеры встроенной в ее объеме системы межсоединений могут варьироваться технологическими параметрами.

**Ключевые слова:** алюминий, электрохимическое анодирование, нанопористый оксид алюминия, барьерный слой, двухстороннее сквозное анодирование, биполярное анодирование, имплантированный элемент, система межсоединений.

Анализ возможностей алюмооксидной технологии и проведенных исследований [1-5] показал, что, используя комбинированное сочетание процессов фоторезистивного маскирования, двухстороннего сквозного анодирования и химического травления исходных алюминиевых пластин, можно одновременно формировать несущие основания и системы алюминиевых межсоединений, встроенных внутри диэлектрического тела пластин из свободного анодного оксида алюминия с односторонним или двухсторонним выходом на поверхность контактных площадок, что может найти применение при создании элементной базы радиоэлектронных систем. Связанное с этим научное направление является весьма актуальным, если учесть, что исключается применение процессов вакуумного напыления или электрохимического осаждения металлических пленок, и можно варьировать толщиной встроенных коммутационных элементов и глубиной их залегания в объеме диэлектрика.

Разработана методика изготовления  $Al_2O_3$  пластин, которые выполняют роль несущих диэлектрических оснований и одновременно служат межэлементной диэлектрической средой для встроенной металлизации. Последовательность технологических операций формирования таких сквозных алюмооксидных структур с имплантированными проводящими элементами отображена на рис. 1. Ее сущность заключается в том, что вначале на предварительно подготовленную и отполированную  $Al$  пластину толщиной 150–200 мкм наносили в два этапа фоторезистивные маски проводников и контактных площадок по схеме разнотемпературного задубливания (соответственно

$T = 120^{\circ}\text{C}$  и  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ). Затем открытые места  $\text{Al}$  анодировали на необходимую толщину в 7% щавелевой кислоте ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) при температуре  $16-18^{\circ}\text{C}$  в гальваностатическом режиме при плотности тока  $25-35 \text{ mA/cm}^2$ , селективным химическим травлением в растворе  $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $85^{\circ}\text{C}$  удаляли выращенный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием микрорельефа, осуществляли вторую стадию анодирования в том же электролите, снимали слабозадубленные фоторезистивные маски с мест формируемых встроенных проводников и проводили двухстороннее сквозное анодирование уже всей открытой поверхности оснований.

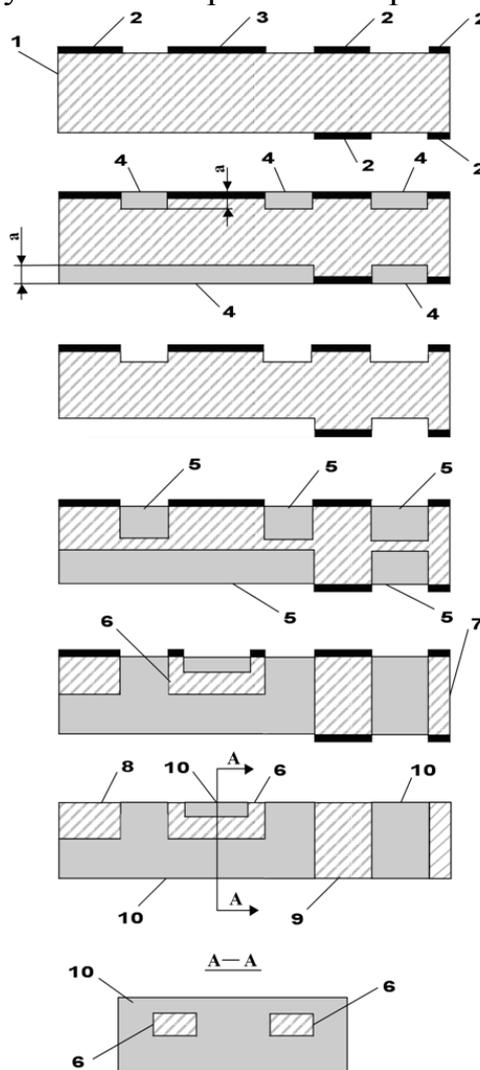


Рис. 1. Последовательность формирования встроенной системы металлизации в объеме свободных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пластин: 1 – алюминий, 2 – сильнозадубленные ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ) фоторезистивные маски, 3 – слабозадубленные ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ) фоторезистивные маски, 4 – слой оксида алюминия после первого анодирования, 5 – слой оксида алюминия после второго анодирования, 6 – встроенный  $\text{Al}$  проводник с контактными площадками, 7 – разделительный слой, 8 –  $\text{Al}$  проводник на поверхности платы, 9 – переходный  $\text{Al}$  проводник, 10 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Так как толщина  $Al$  в местах, соответствующих будущим зонам межэлементного разделения меньше, то они анодировались полностью до смыкания встречнорастущих  $Al_2O_3$  слоев, а на других участках анодирование прекращалось с образованием встроенных внутри оксида проводников. Причем, какой величины был сделан уступ микрорельефа, такой же толщины формировались  $Al$  проводники внутри  $Al_2O_3$  пластин. Сильнозадубленные фоторезистивные маски, соответствующие контактными площадкам и переходным проводникам, снимались после завершения анодирования с образованием выхода  $Al$  на поверхность конечной структуры. Получены встроенные коммутационные элементы с толщиной  $Al$  от 5 до 100 мкм и различной глубиной их залегания в объеме  $Al_2O_3$  пластин. С целью планаризации поверхности коммутационных плат необходимо осуществлять расчет времени анодирования и толщины анодных слоев. Важно учитывать, что в результате электрохимического процесса анодирования существует коэффициент объемного роста при превращении  $Al$  в  $Al_2O_3$ , который равен 1,4–1,6.

Следует заметить, что в полученных двухсторонним сквозным анодированием коммутационных пластинах между двумя барьерными слоями  $Al_2O_3$  могут оставаться вкрапления  $Al$  из-за различия в толщине исходных алюминиевых пластин и поверхностных микродефектов. Такие вкрапления  $Al$  могут образовывать мостики закорачивания между встроенными проводниками. Устранение этих вкраплений  $Al$  осуществлялось дополнительным биполярным анодированием. Для этого пластина устанавливается в двухкамерной химической ванне, в катодную камеру которой заливается электролит анодирования, а в анодную – буферный электролит, и на электроды подается напряжение, равное или несколько большее предшествующему при сквозном анодировании.  $Al$  во вкраплениях анодируется, а в местах без вкраплений, благодаря буферному электролиту, создается электрическое сопротивление цепи, равное сопротивлению анодирования, что исключает пробой  $Al_2O_3$ . Процесс ведется до полного проанодирования этих  $Al$  вкраплений. Однако необходимо учитывать тот факт, что при вынужденном использовании такой методики толщина встроенных проводников уменьшается на величину, равную толщине внутренних  $Al$  включений. Поэтому важным моментом в предлагаемой технологии является качественная подготовка поверхности исходных алюминиевых заготовок, чтобы упростить процесс изготовления.

Эффект и сравнительная оценка применения биполярного анодирования представлены на рис. 2, а на рис. 3 показаны фото вариантов изготовленных структур по изложенной технологии.

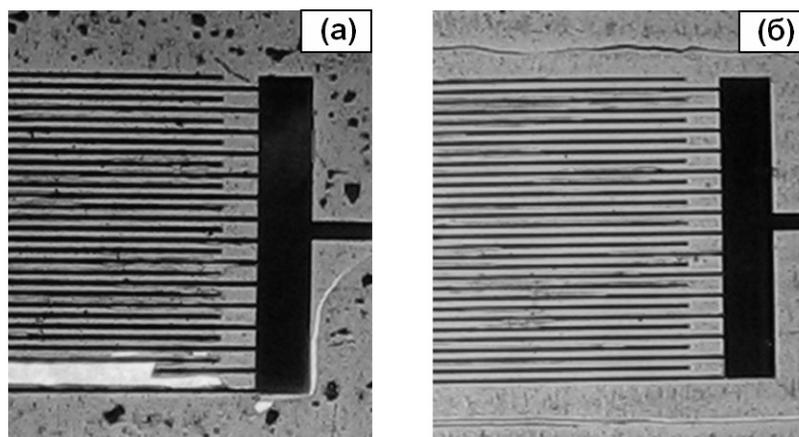


Рис. 2. Сравнительная оценка влияния процесса биполярного анодирования: а) до проведения биполярного анодирования, б) после биполярного анодирования.

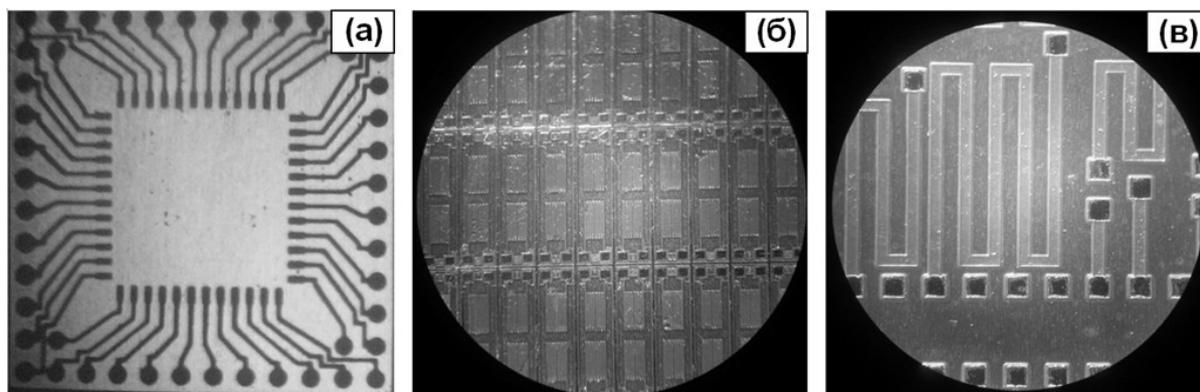


Рис. 3. Фото вариантов изготовленных структур со встроенными коммутационными элементами: а) кристаллодержатель, б) меандры, в) тестовый набор проводниковых элементов.

### Библиографический список:

1. **Шиманович, Д.Л.** Технологические способы формирования  $Al_2O_3$ -пластин в качестве оснований для структур СВЧ-диапазона / Д.Л. Шиманович // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: сборник материалов 23-ей международной Крымской конференции, Севастополь (8-13 сентября 2013 года). – Севастополь: Изд-во Севастопольского национального технического университета, 2013. – С. 736-737.
2. **Сокол, В.А.** Исследование профилей на границе раздела  $Al-Al_2O_3$  при глубоком локальном анодировании  $Al$  / В.А. Сокол, Д.Л. Шиманович, В.С. Сякерский // Доклады БГУИР. – 2009. – № 6 (44). – С. 36-41.
3. **Сокол, В.А.** Особенности применения пористых оксидов алюминия / В.А. Сокол, В.А. Яковцева, Д.Л. Шиманович // Доклады БГУИР. – 2012. – № 2 (64). – С. 21-27.
4. **Литвинович, Г.В.** Технологические особенности формирования плат со встроенной системой межсоединений в подложках анодного оксида алюминия / Г.В. Литвинович, Д.Л. Шиманович // Доклады БГУИР. – 2013. – № 3 (73). – С. 39-44.
5. **Сокол, В.А.** Технологические приемы формирования  $Al-Al_2O_3$  микроструктур для мощных электромеханических систем / В.А. Сокол, Д.Л. Шиманович, Г.В. Литвинович // Доклады БГУИР. – 2012. – № 8 (70). – С. 44-49.

УДК 546.74 : 541.13 : 539.2

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

А.В. Шмигель, П.А. Тихонов, М.Ю. Арсентьев, А.Е. Лапшин  
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,  
shmigelav@mail.ru

**Аннотация:** В сообщении предоставлены результаты получения наночастиц гидроксида никеля электрохимическим методом, в дистиллированной воде и растворе гидроксида калия, используя электроды никеля. Новизна работы заключается в систематическом исследовании процесса получения наночастиц гидроксида никеля электрохимическим методом. Размер частиц определяли методами динамического рассеяния света и рентгенодифракционного анализа.

**Ключевые слова:** наноструктурированные материалы, наночастицы гидроксида никеля, электрохимия.

В данной работе был исследован процесс получения наноструктурного материала на основе никеля. Никельсодержащие или никелевые наноструктурные материалы имеют большие перспективы применения в различных отраслях промышленности, например, в каталитической промышленности или в машиностроении [1, 2]. Наночастицы никеля и гидроксида никеля широко применяются в промышленности в качестве катализатора сгорания [3, 4], а также используют в качестве добавок в керамику, в магнитные жидкости, в проводящие покрытия, для создания проводящих паст [5].

Для получения наночастиц гидроксида никеля электрохимическим методом в качестве электродов использовали пластины металлического никеля (10×40×1 мм) на расстоянии 10 мм друг от друга и пеноникеля (10×60×1 мм).

Проведена серия опытов по анодному окислению металлического никеля в режиме 10–20 В (10–20 В/см) в дистиллированной воде, ток составляет 0,5–0,7 мА, также изменяли время проведения эксперимента 30–360 мин. В качестве электролита также использовался раствор гидроксида калия с концентрацией 0,5–0,05 моль/л.

Золь, полученный при использовании электродов из металлического никеля и дистиллированной воды в качестве электролита, исследовали методом динамического рассеяния света с помощью лазерного анализатора «Nanotrac». Средний размер частиц, спустя 2 недели составил 121 нм (см. рис. 1).

Золь с наночастицами центрифугировали, при 10000 оборотах в минуту, в течение 10 мин, в сигма 2-15 ультра - центрифуге для более

быстрого осаждения частиц, отобранные частицы прокалили в печи при  $t = 250^\circ \text{C}$ . Полученный порошок исследовали с помощью рентгенодифракционного анализа (см. рис. 2). Рентгенофазовые исследования полученных частиц, выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance «Bruker» ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 40 кВ при токе 40 мА). Использовалась международная база данных ICDD-2006.

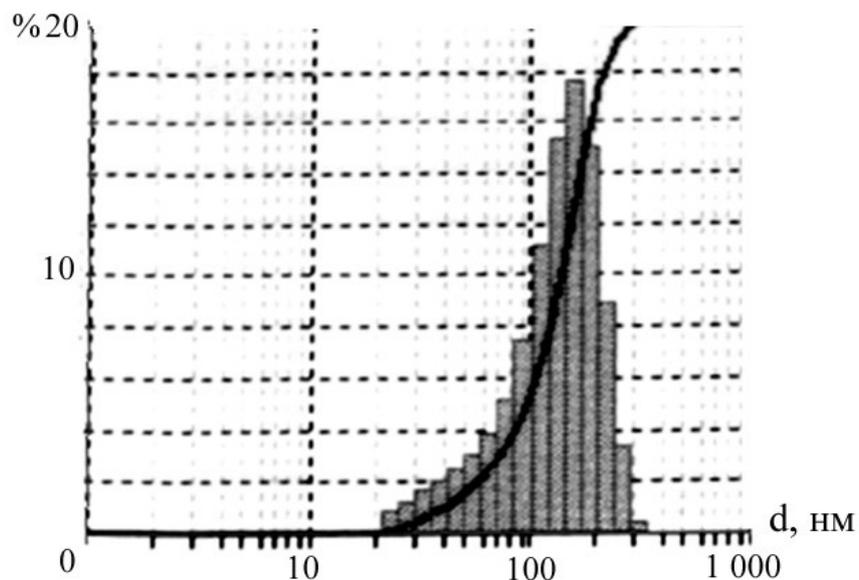


Рис. 1. ДРС. Распределение по размерам наночастиц гидроксида никеля.

Интенсивность, отн.ед.

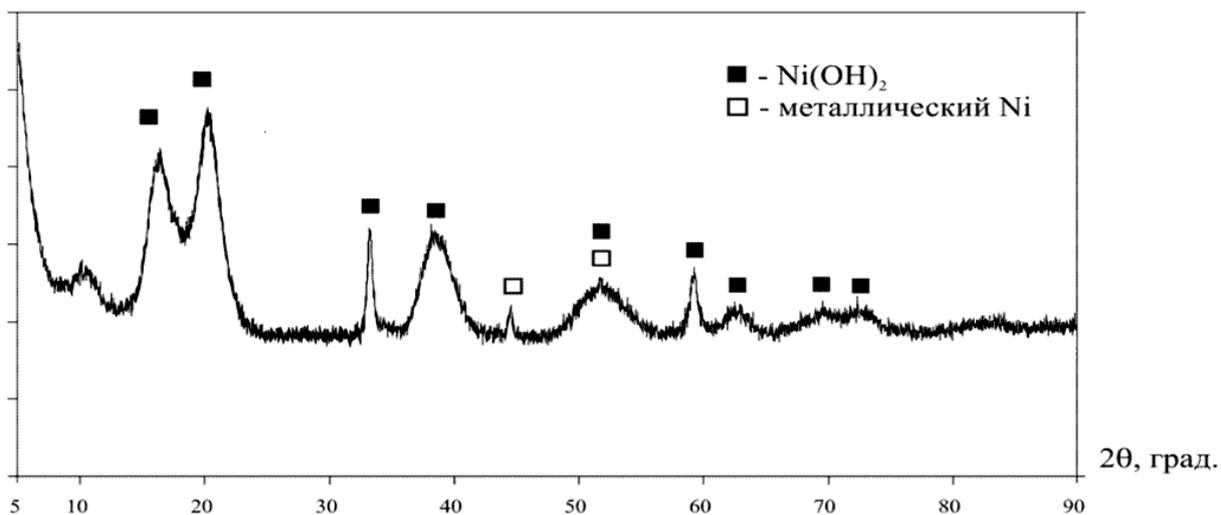


Рис. 2. Рентгенограмма порошка  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , полученного методом анодного окисления металлического никеля, с последующей термообработкой при  $250^\circ \text{C}$ .

Средний размер кристаллитов гидроксида никеля, определенный методом Шеррера, по данным рентгенографии с учетом инструментального уширения составил 49 нм.

В качестве электродов никеля использовались не только пластины металла, но и пеноникель.

Провели процесс получения частиц гидроксида никеля в растворе гидроксида калия  $c = 0,05$  моль/л при  $U = 15$  В,  $V = 300$  мл, время 30 мин.

Пластины с образовавшимися частицами исследовали с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (см. рис. 3-4).

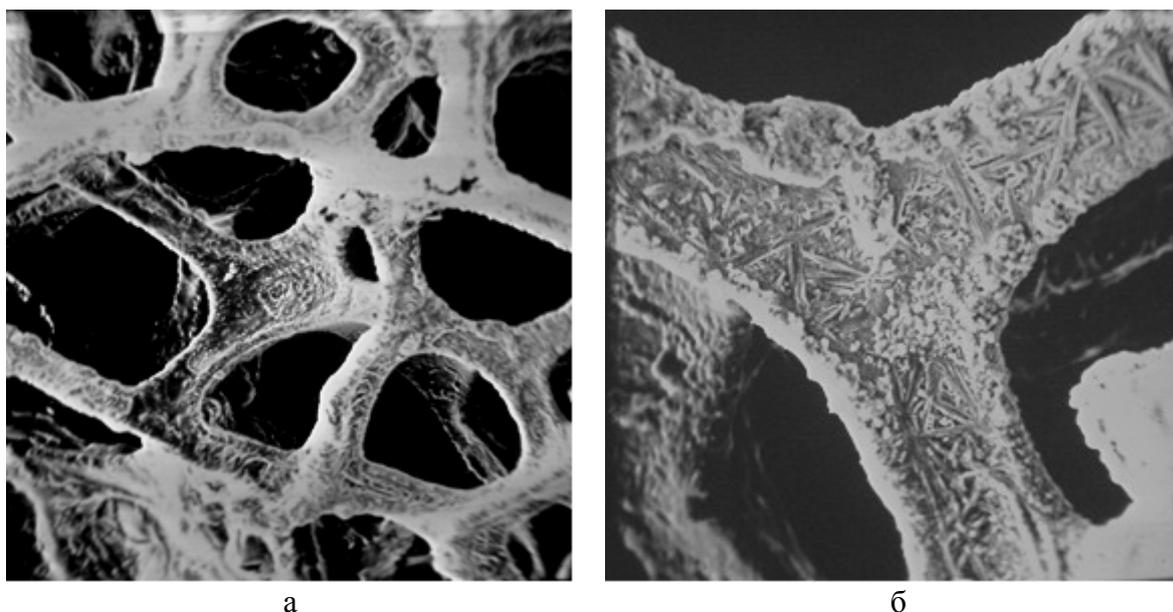


Рис. 3. Пеноникель. Частицы гидроксида никеля в электронных лучах, увеличение: а) 400, б) 1000.

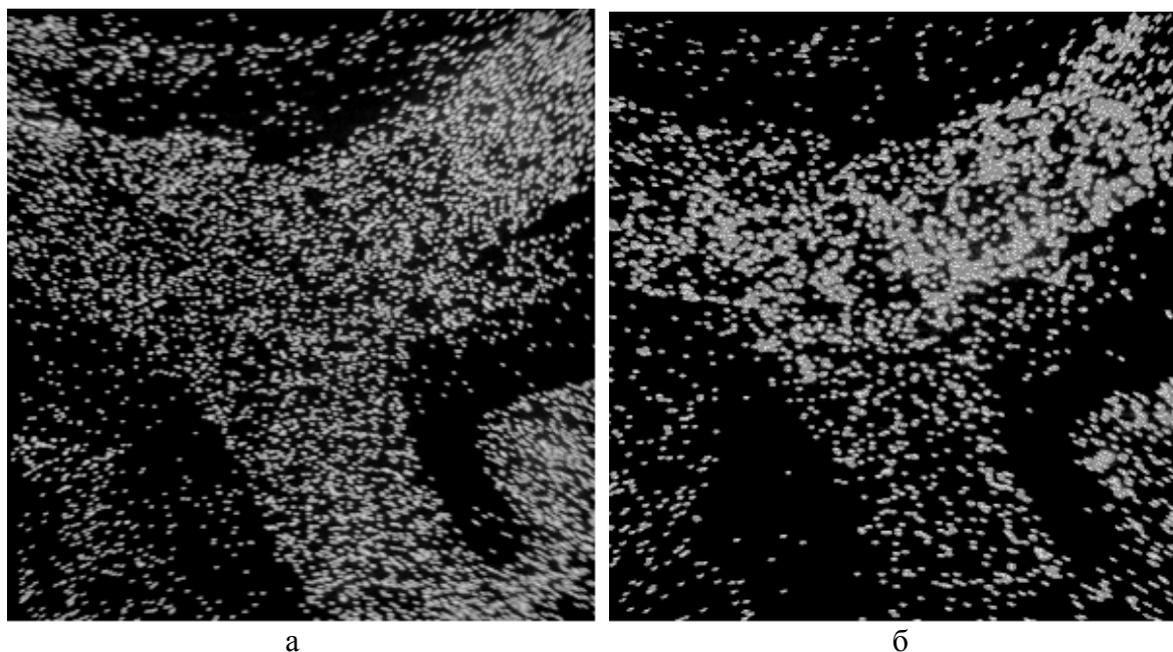


Рис. 4. Микрофотография, увеличение 1000: а) пеноникель в рентгеновских лучах Ni. б) пеноникель. в рентгеновских лучах OK $\alpha$ .

На рис. 4 б мы видим типичный участок пеноникеля. На всей поверхности равномерно образовался микропористый слой. В результате проведенного рентгеноспектрального исследования полученного слоя, мы можем говорить об образовании оксидной или гидроксидной формы никеля на поверхности пеноникеля.

Методом центрифугирования частицы отделили от раствора и исследовали с помощью рентгенодифракционного анализа (см. рис. 5).

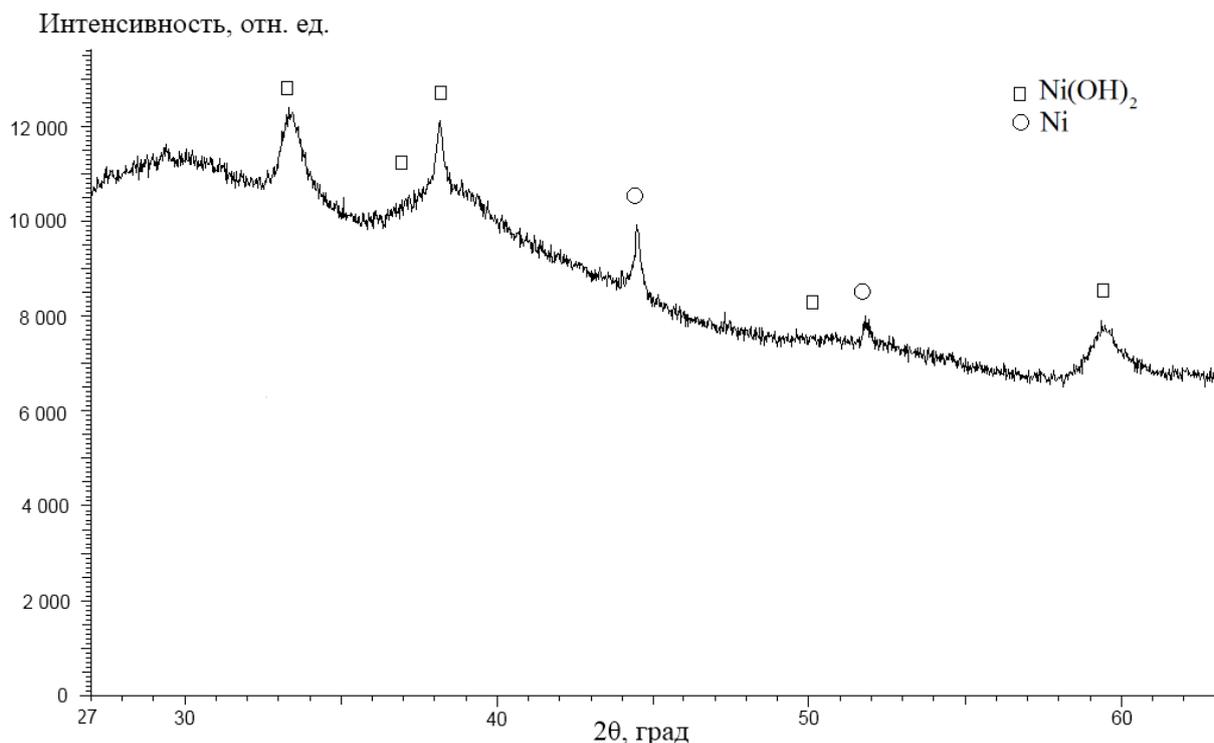


Рис. 5. Рентгенограмма порошка  $Ni(OH)_2$ , полученного методом анодного окисления пеноникеля.

Нанопорошок гидроксида никеля содержал две фазы: гексагональную фазу  $Ni(OH)_2$  (частицы имели игольчатую форму с наибольшей длиной 15 нм и диаметром 2–6 нм) и кубическую фазу металлического никеля со средним размером частиц 20 нм.

Система «пеноникель – наночастицы» гидроксида никеля» перспективна в качестве катализатора в химических реакциях различных промышленных процессов [6,7].

### Библиографический список:

1. **Панова, Т.И.** Синтез и исследование структуры наноразмерных порошков керамики системы  $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$  / Т.И. Панова, М.Ю. Арсентьев, Л.В. Морозова, И.А. Дроздова // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 585-595.

2. **Arsent'ev, M.Yu.** Physicochemical properties of nanocrystalline composites based on  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  and rare-earth oxides / M.Yu. Arsent'ev, P.A. Tikhonov, M.V. Kalinina // *Glass Physics and Chemistry*. – 2011. – V. 37. – I. 4. – P. 450-458.
3. **Kalinina, M.V.** Electron microscopic investigation of the structure of gas-sensitive nanocomposites prepared by the hydrolytic method / M.V. Kalinina, V.A. Moshnikov, P.A. Tikhonov, V.V. Tomaev, I.A. Drozdova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2003. – V. 29. – I. 3. – P. 322-327.
4. **Gleiter, H.** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – I. 1. – P. 1-29.
5. **Zhu, W.H.** A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives / W.H. Zhu, J.J. Ke, H.M. Yu, D.J. Zhang // *Journal of Power Sources*. – 1995. – V. 56. – I. 1. – P. 75-79.
6. **Salimi, A.** Direct voltammetry and electrocatalytic properties of hemoglobin immobilized on a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles / A. Salimi, E. Sharifi, A. Noorbakhsh, S. Soltanian // *Electrochemical Communications*. – 2006. – V. 8. – I. 9. – P. 1499-1508.
7. **Tikhonov P.A.** Preparation and properties of ceramic composites with oxygen ionic conductivity in the  $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$  and  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - Al_2O_3$  systems / P.A. Tikhonov, M.Yu. Arsent'ev, M.V. Kalinina et al. // *Glass Physics and Chemistry*. – 2008. – V. 34. – I. 3. – P. 319-323.

УДК 546.57.05 : 544.653.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

А.В. Шмигель, П.А. Тихонов, М.Ю. Арсентьев, И.А. Дроздова  
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2  
*shmigelav@mail.ru*

**Аннотация:** В сообщении предоставлены результаты получения наночастиц металлического серебра электрохимическим методом, в дистиллированной воде, используя серебряные электроды. По данным лазерного анализатора определили, что размер металлических частиц серебра составляет 3–35 нм. Средний размер частиц, полученный с помощью электронного микроскопа, составляет 10 нм.

**Ключевые слова:** наноструктурированные материалы, наночастицы серебра, электрохимии.

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов [1]. В последнее десятилетие интерес к этой теме существенно возрос, так как обнаружилось, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины, может приводить к значительному изменению свойств [2]. Такие эффекты имеют место, когда размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм [3].

Как известно, растворы серебра являются эффективным лечебным средством при непосредственном соприкосновении с воспаленными тканями в медицинской, в частности, ветеринарной практике [4]. Однако, несмотря на то что «серебряная вода», получавшаяся с древних времен хранением воды в серебряных сосудах, широко использовалась как дезинфицирующее средство, до сих пор подробно не исследовано состояние серебра в этих жидкостях, хотя говорят и об ионном состоянии, и о коллоидном (наноструктурном) состоянии серебра [5].

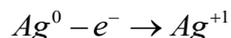
Наночастицы серебра синтезировали с помощью электрохимического окисления, основанного на растворении металлического анода в электролите. Предлагаемый способ получения наночастиц серебра проводится в недорогой двухэлектродной ячейке, в которой анодом и катодом служат пластины из металлического серебра (5×10 мм). Расстояние между электродами – 5 мм. Электроды погружались в электрохимическую ячейку, заполненную 5 мл дистиллированной водой. При синтезе изменяли температуру электролита от 23°C до 50°C, полярность постоянного тока между электродами менялась каждые 4 мин.

Плотность тока через ячейку составлял 0,3–0,9 мА/см<sup>2</sup> при комнатной температуре (23°C), и до 4 мА/см<sup>2</sup> при 50°C. Наилучшие

результаты получены при постоянном напряжении  $7\text{ В}$  ( $14\text{ В/см}$ ) и температуре  $50^\circ\text{C}$ .

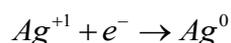
Процесс формирования наночастиц методом анодного окисления металла можно описать на примере получения наночастиц серебра, следующим образом:

1. Окислительное растворение анода  $Ag$ :

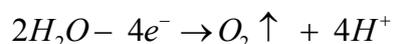
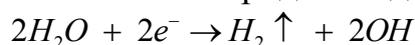


2. Миграция ионов  $Ag^{+1}$  к катоду;

3. Восстановление нулевой валентностью атомов  $Ag$  на катоде.

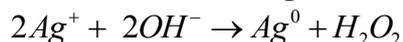


4. Параллельно идет образование кислорода и водорода:



за счет электролиза воды.

5. Также возможна реакция в объеме электролита:



6. Формирование наночастиц серебра через зарождение и рост за счет сил Ван-дер-Ваальса между атомами  $Ag$ .

7. Отделение синтезированных наночастиц серебра от катода и их дальнейшая миграция, вызванные интенсивным перемешиванием раствора.

Эта последовательность описывает образование наночастиц серебра при постоянном напряжении. Температура электролита в эксперименте варьировалась  $23-60^\circ\text{C}$ . Нижняя граница связана с внешними условиями (комнатная температура), а верхняя с особенностями конструкции электродов, с внешней стороны они защищены полимерным материалом.

Температура электролита влияет на ток насыщения. Установлено, что с увеличением температуры электролита плотность тока насыщения возрастает (см рис. 1). Но если остановить перемешивание раствора, то плотность тока растет с большей скоростью, но затем достигает насыщения. То же самое происходит, если не менять полярность электродов в ячейке.

При формировании наночастиц идет конкуренция двух процессов: получение наночастиц в объеме и образование пленки на катоде, связанное с плотностью тока. Возможно, это объясняется тем, что при более низких плотностях тока, рост новой фазы происходит в большей степени в объеме электролита, что обусловлено, возможно, стремлением системы к термодинамическому равновесию, и наоборот, когда условия роста далеки от равновесия (при высоких плотностях тока), могут быть образованы нерегулярные агрегаты на катоде [6,7].

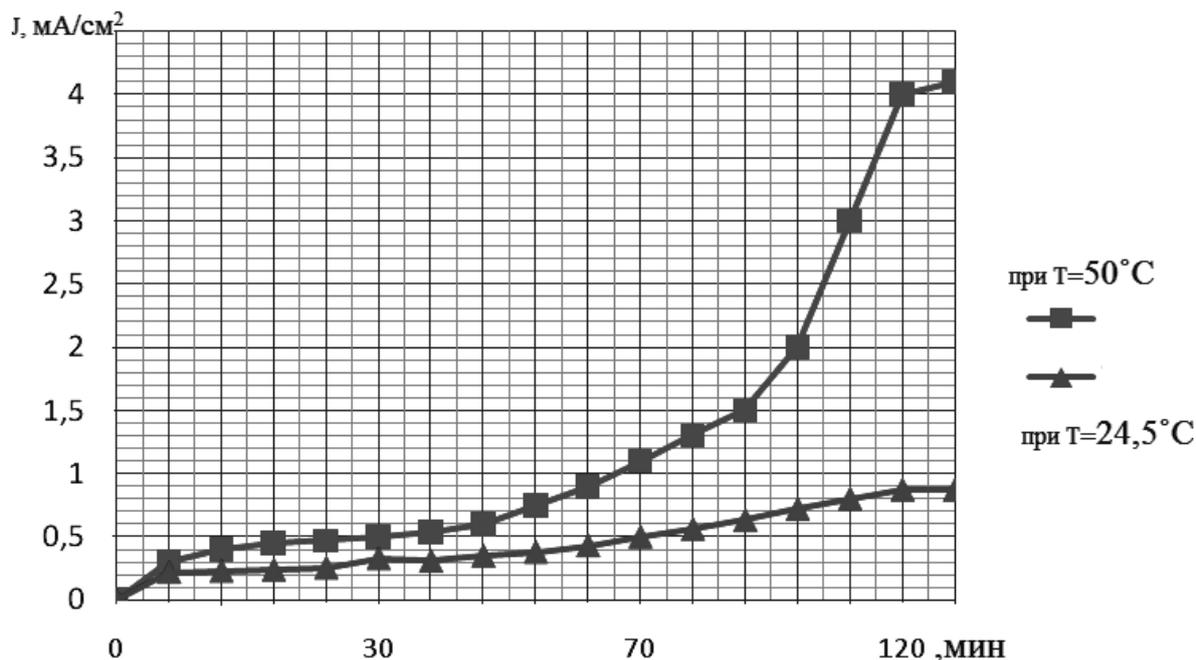


Рис. 1. Зависимость плотности тока от времени при различных температурах раствора электролита ( $U = 10 \text{ В}$ ,  $V = 300 \text{ мл}$ ).

На рис. 2 представлен типичный спектр оптического поглощения золя серебра после 4 дней хранения. Пик на длине волны 415 нм доказывает, что в растворе наночастицы серебра. В области 500–700 нм наблюдается появление длинноволнового крыла, что возможно связано с укрупнением или агрегацией частиц.

После проведения эксперимента раствор подвергается фильтрации через бумажный фильтр с размерами пор 0,3 мкм.

Фильтрация коллоидных растворов сужает распределение размеров синтезированных частиц серебра, с целью выделения состояния наночастиц. При получении наночастиц серебра электрохимическим методом изменяли время эксперимента 15–120 мин.

С увеличением времени эксперимента концентрация частиц увеличивается. Общую концентрацию серебра определили с помощью атомно-абсорбционного анализа. Исследования проводились на приборе Thermo Scientific ICE series AA Spectrometer ( $\lambda = 328,1 \text{ нм}$ ,  $T = 2000\text{--}2500^\circ\text{C}$ , в пламени  $\text{C}_2\text{H}_2$ , размер горелки 50 мм). Результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Зависимость содержания серебра в золе от времени эксперимента.

Время, мин	30	60	120
Концентрация (ммоль/мл)	2,837	3,56	7,16

Концентрация ионов, так же как и концентрация наночастиц серебра растет прямолинейно с увеличением времени эксперимента.

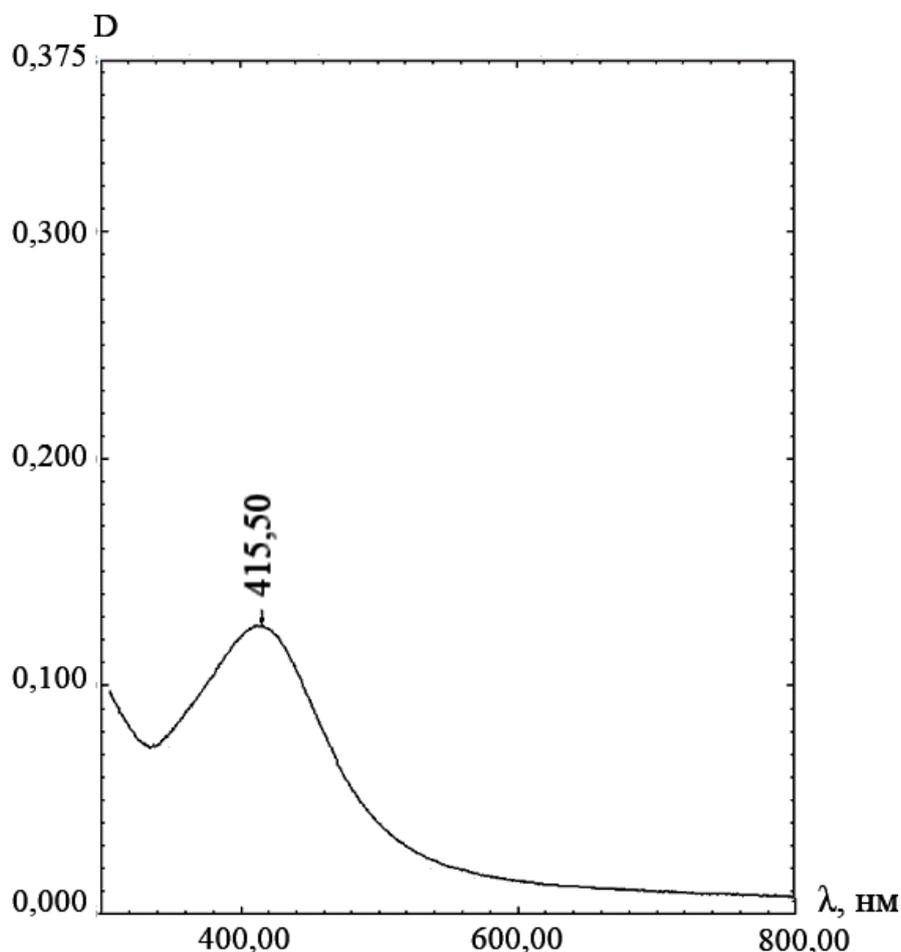


Рис. 2. Типичный спектр поглощения золя серебра, где  $D$  – оптическая плотность.

С увеличением температуры концентрация частиц в золе увеличивается. В Таблице 2. приведены результаты атомно-абсорбционного анализа для золь серебра, полученных при следующих параметрах эксперимента:  $U = 10$  В,  $V = 300$  мл,  $T = 24,5^\circ\text{C}$  и  $U = 10$  В,  $V = 300$  мл,  $T = 50^\circ\text{C}$

Таблица. 2. Зависимость концентрации серебра от температуры раствора – электролита.

Температура, $^\circ\text{C}$	24,5	50
Концентрация, ммоль/мл	3,28	4,124

Размер наночастиц обратно пропорционален току насыщения. Чем больше ток, тем меньше размер частиц серебра. Для исследования формы и размера наночастиц использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), на приборе ЭМ-125, при  $U_{ac} = 75$  кВ.

На рис. 3. и рис. 4. представлены типичные микрофотографии наночастиц серебра, полученные методом ПЭМ при следующих параметрах эксперимента  $U = 7 \text{ В}$ ,  $t = 1,5 \text{ ч}$ ,  $V = 200 \text{ мл}$  рис. 4. при  $T = 50^\circ\text{C}$ , рис. 7 при  $T = 24,5^\circ\text{C}$ . Как видно из микрофотографий, размер частиц серебра зависит от температуры проведения эксперимента. В эксперименте с температурой  $50^\circ\text{C}$ , в связи с увеличением силы тока насыщения, а следовательно и плотности тока размер частиц меньше, чем при синтезе частиц при температуре электролита  $23^\circ\text{C}$ .

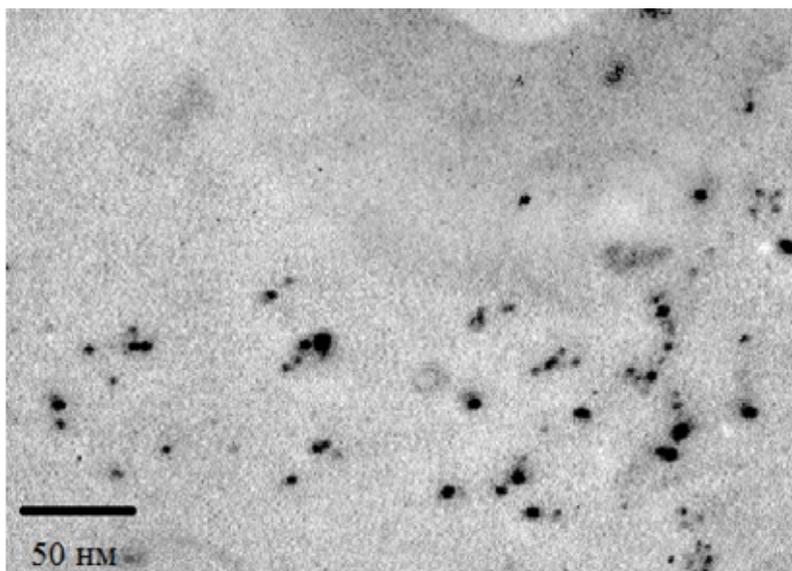


Рис. 3. Микрофотография (ПЭМ) частиц серебра при следующих параметрах эксперимента:  $U = 7 \text{ В}$ ,  $t = 1,5 \text{ ч}$ ,  $V = 200 \text{ мл}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

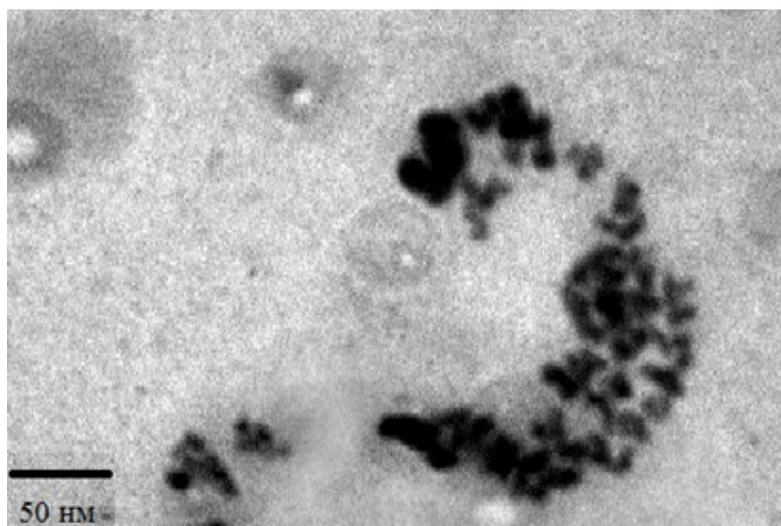


Рис. 4. Микрофотография (ПЭМ) частиц серебра при следующих параметрах эксперимента:  $U = 7 \text{ В}$ ,  $t = 1,5 \text{ ч}$ ,  $V = 200 \text{ мл}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ .

На рис. 4. средний размер частиц не больше 10 нм, форма частиц сферическая. Более крупные частицы на рис. 5. средний размер частиц до 50 нм.

Распределение по размерам частиц серебра в золе определяли методом динамического рассеяния света на установке Nanotrasc Science. Для отслеживания устойчивости распределения по размерам золь измерения проводились несколько раз.

При следующих параметрах эксперимента  $U = 7 \text{ В}$ ,  $V = 200 \text{ мл}$ ,  $T = 24,5^\circ\text{C}$ , время 20 мин размер наночастиц серебра составляет 20 нм, это наименьший достоверный размер, который удалось засечь методом динамического рассеяния света через 15 мин после эксперимента.

Наиболее устойчивые частицы получены при следующих параметрах:  $U = 7 \text{ В}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ мин}$ ,  $V = 250 \text{ мл}$ .

Были получены наночастицы серебра размером до 10 нм, с концентрацией 10 ммоль/мл.

Выделили частицы серебра из золя методом центрифугирования. Рентгенофазовые исследования полученных частиц, выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance "Bruker" ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, рабочее напряжение 40 кВ при токе 40 мА). Использовалась международная база данных ICDD-2006. Пики на рисунке соответствуют металлическому серебру. Средний размер частиц определенный по формуле Шеррера составил 17 нм. (см. рис. 5).

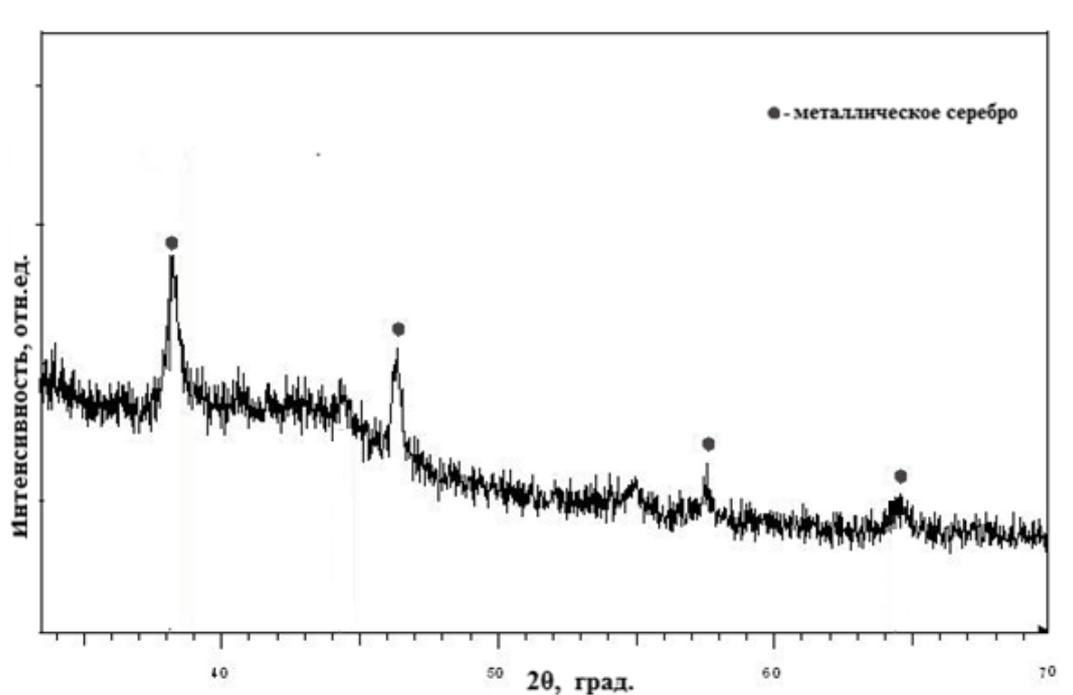


Рис. 5. Дифрактограмма серебряного порошка (условия получения наночастиц:  $U = 7 \text{ В}$ ,  $t = 1,5 \text{ ч}$ ,  $V = 200 \text{ мл}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ).

### **Библиографический список:**

1. **Арсентьев, М.Ю.** Исследование некоторых физико-химических свойств керамики, монокристаллов и наноразмерных пленок на основе оксидов циркония, гафния и РЗЭ / М.Ю. Арсентьев, П.А. Тихонов, М.В. Калинина, Н.С. Андреева // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 596-603.
2. **Arsent'ev, M.Yu.** Physicochemical properties of nanocrystalline composites based on  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  and rare-earth oxides / M.Yu. Arsent'ev, P.A. Tikhonov, M.V. Kalinina // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – V. 37. – I. 4. – P. 450-458.
3. **Kalinina, M.V.** Electron microscopic investigation of the structure of gas-sensitive nanocomposites prepared by the hydrolytic method / M.V. Kalinina, V.A. Moshnikov, P.A. Tikhonov, V.V. Tomaev, I.A. Drozdova // Glass Physics and Chemistry. – 2003. – V. 29. – I. 3. – P. 322-327.
4. **Кульский, Л.А.** Серебряная вода / Л.А. Кульский. – Киев: Наукова думка, 1968. – 104 с.
5. **Ершов, Б.Г.** Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б.Г. Ершов // Российский химический журнал. – 2001. – Т. 35. – № 3. – С. 20-30.
6. **Wijnhoven, S.W.P.** Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment / S.W.P. Wijnhoven, W.J.G.M. Peijnenburg, C.A. Herberts et al. // Nanotoxicology. – 2009. – V. 3. – No. 2. – P. 109-138.

УДК 546.34.882.4 535.361

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СООСАЖДЕННЫХ ПЕНТАОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

О.Б. Щербина, В.В. Ефремов, М.Н. Палатников, С.М. Маслобоева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья*

*им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН*

*184209, Апатиты, Академгородок, 26а*

*shcerbina@chemy.kolasc.net.ru*

**Аннотация:** В настоящей работе методами зондовой микроскопии и импеданс-спектроскопии исследованы структура, механические и электрофизические свойства керамики на основе соосажденных пентаоксидов ниобия и тантала –  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ .

**Ключевые слова:** соосажденные пентаоксиды, керамика, микро- и наноструктуры, микротвердость, модуль Юнга, зондовая микроскопия, импеданс-спектроскопия, механические и электрофизические характеристики.

### 1. Введение

Перспективным направлением материаловедения является оптимизация свойств керамических диэлектрических материалов, таких как керамические пентаоксиды тантала и ниобия и твердые растворы на их основе, путем изменения характеристик исходных компонентов, параметров технологии получения, структуры и фазового состава. Одним из способов создания керамических материалов с принципиально новыми характеристиками является использование наноразмерных прекурсоров [1]. Однако данных о свойствах и структуре керамик, приготовленных из таких прекурсоров в сравнении с керамиками, получаемыми из микродисперсных исходных компонентов, недостаточно.

Керамические  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  могут рассматриваться как конструкционные материалы с повышенной термостойкостью и улучшенными механическими характеристиками [2], так и как материалы микроэлектроники для различных приложений. К примеру,  $Nb_2O_5$  со структурой Н-типа (высокотемпературная модификация - моноклинная с температурой плавления около  $1500^\circ\text{C}$ ), является устойчивым при высокой температуре и давлении, и имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость ( $\sim 100$ ), что значительно выше, чем, например, у  $SiO_2$  или  $Ta_2O_5$  [3,4]. Одновременно с этим, некоторые исследователи рассматривают пентаоксид ниобия как интересный электронно-проводящий материал [5,6]. Кроме того, диэлектрическая проницаемость изоструктурных  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  может значительно изменяться при легировании [7].

Таким образом, исследование керамических пентаоксидов  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  и смешанных пентаоксидов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  представляется весьма

перспективным, поскольку данные материалы имеют большой практический потенциал использования. Актуальной задачей для прогнозирования свойств этих керамических диэлектриков является выявление зависимости механических и электрических характеристик от параметров структуры и ее дефектности.

## 2. Методика эксперимента

Осаждением из плавиковоокислых растворов металлов гидроксидов ниобия и тантала [8] были получены соосажденные пентаоксиды  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  составов, показанных в Таблице 1 с содержанием фтора менее 0,05 мас.% и основных катионных примесей не выше  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Необходимые соотношения металлов получали, варьируя соотношения сливаемых растворов пентаоксидов ниобия и тантала. Смесь соосажденных гидроксидов получали быстрым осаждением плавиковоокислого раствора аммиачной водой, отжимали на фильтре, а затем репульпировали для удаления фторид-ионов и аммиака [8]. Реактивы были квалификации "осч". После репульпаций с последующей промывкой водой, соосажденные гидроксиды для удаления летучих примесей прокаливали при  $1000^\circ\text{C}$ . Таким образом были получены смеси  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  необходимой степени чистоты.

Такой способ получения смешанных пентаоксидов имеет ряд преимуществ. Во-первых, это позволяет получать гомогенные нанодисперсные смешанные пентаоксиды  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  в низкотемпературной полиморфной модификации, что существенно, например, при использовании их в качестве прекурсоров для синтеза сегнетоэлектрических твердых растворов  $Li_xNa_{1-x}Nb_{1-y}Ta_yO_3$  с оптимальной микроструктурой и электрофизическими свойствами. Во-вторых, то, что присутствующий в смеси пентаоксидов  $Ta_2O_5$  подавляет превращение  $Nb_2O_5$  в высокотемпературную Н-форму тем более эффективно, чем больше его содержание [9] (см. Таблицу 1), позволяет повысить температуры прокаливания соосажденных гидроксидов для эффективного освобождения от примесей фтора. При этом смесь гидроксидов ниобия и тантала кристаллизуется как единая система, вследствие чего состав соосажденной смеси  $Nb(OH)_5 - Ta(OH)_5$  непосредственно влияет на тип полиморфной модификации получаемых порошков смешанных пентаоксидов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ .

Далее по традиционной керамической технологии (ТКТ) при температуре спекания  $1400^\circ\text{C}$  в течение 3 часов были приготовлены керамические образцы  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  [8]. Для исследования микро- и

наноструктуры керамик использован сканирующий электронный микроскоп SEM LEO 420 и анализатор оптического изображения Thixomet®. Упругие и механические свойства керамик изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа - нанотвердомера «NANOSKAN» [10,11]. Импеданс-спектроскопия керамических образцов осуществлялась в диапазоне частот 5–10<sup>6</sup> Гц в режиме ступенчатого нагрева (геометрия плоского конденсатора, электроды Ag). Измерения проводились на автоматизированной установке, созданной на базе измерителя иммитанса E7-20.

Таблица 1. Результаты РФА прокаленных при температуре 1000°С смесей соосажденных гидрооксидов.

Смесь	Фазовый состав
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,068$	$H - Nb_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,111$	$H - Nb_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,1297$	$L - Nb_2O_5$ , $H - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ с аморфизацией
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2035$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2844$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,363$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,3734$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,4720$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,5818$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,7045$	$L - Nb_2O_5$ , $\beta - Ta_2O_5$ , $\alpha - Ta_2O_5$ незначительное количество
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,8429$	$\beta - Ta_2O_5$

### 3. Результаты и обсуждение

Микроструктура керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , полученной по ТКТ, существенно зависит от содержания тантала. Так, если микроструктура керамического  $Nb_2O_5$  состоит из зерен, преимущественно характерной правильной огранки размером  $\sim 1 \div 3$  мкм [8], то уже при  $y = 0,068$  в керамике  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  средний размер зерен с нечеткой огранкой – 28,7 мкм (размер отдельных кристаллитов – более 50 мкм). Причем зерна имеют слоистую структуру с толщиной слоев  $\sim 80 \div 200$  нм (см. рис. 1 а).

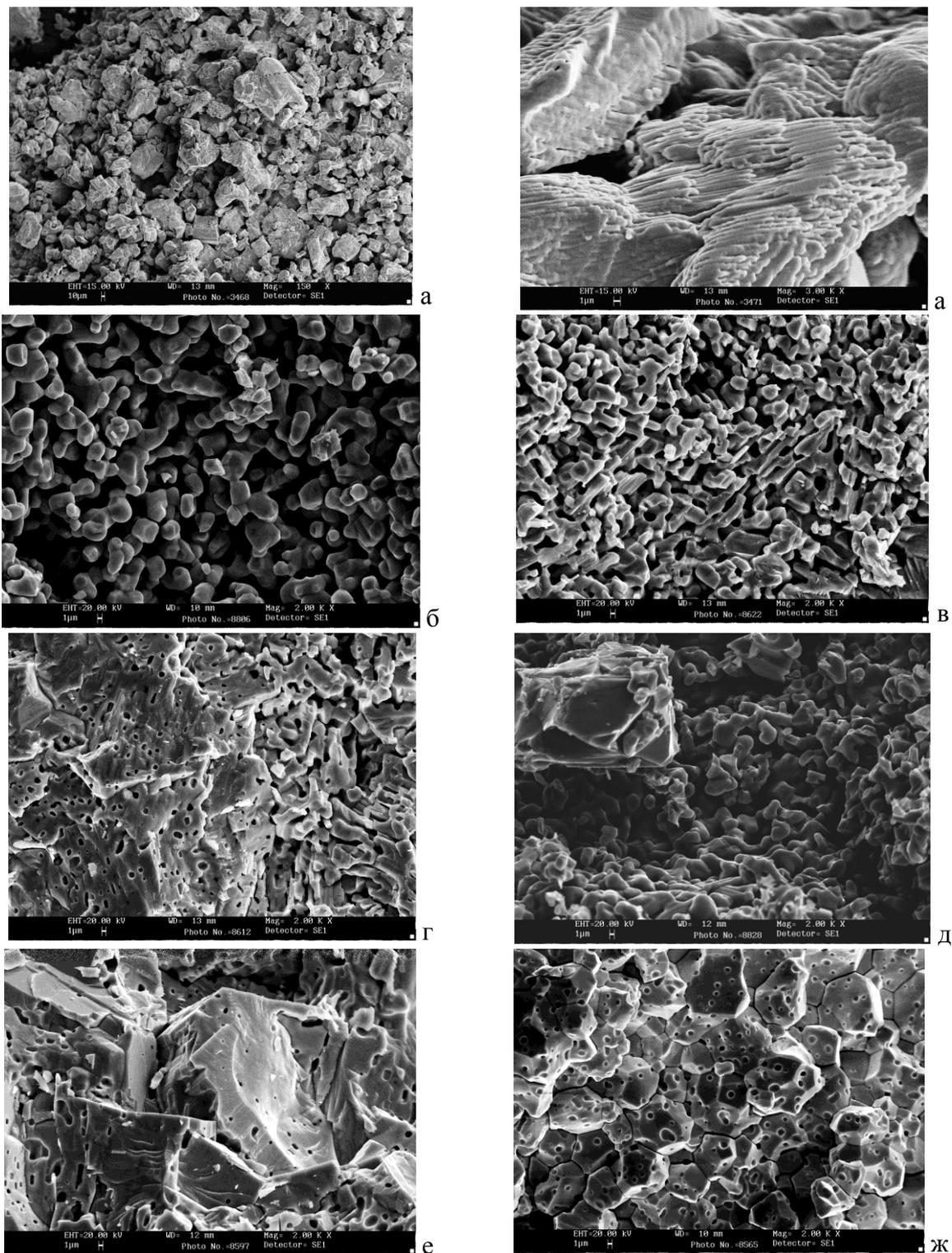


Рис. 1. Структура керамики, полученной по ТКТ: (а)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,068$  и нано структура отдельных зерен (справа); (б)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,111$ ; (в)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,2035$ ; (г)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,2844$ ; (д)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,363$ ; (е)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,3734$ ; (ж)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,8429$ .

С увеличением содержания тантала ( $y=0,111$ ,  $y=0,1297$ ,  $y=0,2035$ ) в керамике  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  средний размер зерен уменьшается до  $10,3 \div 8,8 \div 6,2$  мкм, соответственно, и слоистого строения отдельных зерен уже не наблюдается (см. рис. 1 б, 1 в). Причем, для образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с малым содержанием  $Ta$  (до  $y=0,2035$ ) характерно четкое разделение зерен между собой и наличие границ (микротрещин) между ними. Зерна имеют элементы огранки (см. рис. 1 а, 1 б). Пористость образцов  $\sim 24\%$  и размер пор сравним с размером зерен (см. рис. 1 б).

Структура керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  ( $y=0,2035$ ) состоит из неограниченных зерен, часто не имеющих между собой четких границ и трудно разделимых, края их сглажены, как бы «оплавлены» (см. рис. 1 в). Характерный размер зерен и пор несколько меньше, чем для образцов с более низким содержанием тантала.

Дальнейшее увеличение содержания тантала в керамике  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  при применяемых условиях спекания существенно меняет ее структуру. Причем, керамические образцы  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с  $y=0,2844$ ,  $y=0,363$  и  $y=0,3734$  неоднородны и содержат как минимум две морфологически различные структуры (см. рис. 1 г, 1 д, 1 е). В них наблюдаются участки с нечетко разделимыми малыми ( $\sim 5$  мкм) зернами, как в керамике с  $y=0,2035$  (см. рис. 1 в, 1 г, 1 д, 1 е), и участки без выраженной зерновой структуры с большим количеством пор округлой формы размером около  $1 \div 2$  мкм (см. рис. 1 г, 1 е). Состав  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$   $y=0,472$ , спеченный при температуре  $1400^\circ C$ , имеет большую рекристаллизационную способность: наблюдается аномальный рост зерен свыше  $\sim 40$  мкм (см. рис. 2, вставка). После спекания этот керамический образец разрушился. Керамические образцы  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  составов  $y=0,5818$ ,  $y=0,7045$  спекаются также крайне плохо. Структура их состоит из зерен размером  $\sim 10 \div 15$  мкм (см. рис. 2, вставки). Образцы керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  составов  $y=0,5818$ ,  $y=0,7045$  хрупки и легко разрушаются. По этой причине оказалось невозможным исследовать их механические характеристики.

Следует отметить, что структура керамического образца  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  состава  $y=0,8429$  также состоит из зерен  $\sim 10 \div 15$  мкм. Однако адгезионная способность зерен керамики значительно выше (см. рис. 1 ж) и керамика прочна и обладает достаточной микротвердостью.

Результаты исследования микротвердости керамик  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  методом сравнительной склерометрии [10,11] представлены в Таблице 2, а характер изменения модуля Юнга керамик, определяемого по кривым подвода кантилевера, показан на рис. 2.

Таблица 2. Микротвердость керамических пентаоксидов ниобия и тантала.

Вид керамики	Микротвердость, $H$ , ГПа Среднее значение
$Nb_2O_5$	9,43±1,30
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,068$	6,37±0,65
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,111$	5,45±0,78
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,1297$	4,64±0,61
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2035$	4,26±0,5
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,2844$	3,84±0,7
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,363$	5,57±0,5
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,3734$	4,73±0,98
$Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , $y = 0,8429$	5,63±0,92
$Ta_2O_5$	8,07±1.93

Для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Викерса [10-12]. Микротвердость керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  и ее прочность, численной характеристикой которой является модуль Юнга, понижается с увеличением содержания  $Ta$  до ~40 мол. %. Далее имеет место зона составов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  (предположительно до ~80 мол. %  $Ta$ ), обладающих при температуре спекания 1400°C высокой рекристаллизационной способностью, что не позволяет получить качественные керамические образцы для исследования механических характеристик. Модуль Юнга и микротвердость керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с содержанием  $Ta$  свыше ~80 мол. % возрастают, приближаясь к значениям, характерным для керамического  $Ta_2O_5$  [13].

Анализ характеристик диэлектрического отклика керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ , определенных методами импеданс-спектроскопии позволил выявить закономерности их изменения в зависимости от частоты измерительного поля, температуры, состава, а значит и структуры керамических образцов.

На рис. 3 (а, б, в) представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамических образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ . Обращает на себя внимание тот факт, что керамика  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  ( $y = 0,068$ ) имеет существенно большую глубину диэлектрической дисперсии, главным образом, в температурном диапазоне вблизи комнатной

температуры, по сравнению с керамическими образцами других составов. Кроме того, для данного образца экспоненциальный рост величины диэлектрической проницаемости происходит заметно быстрее с увеличением температуры.

Вероятно, это определяется отличительными особенностями микроструктуры этой керамики (см. рис. 1 а): величиной и строением зерен, увеличенной площадью межзеренных границ и наличием связанных с ними дефектов структуры (дислокаций, слабозакрепленных ионов, микронапряжений), обуславливающих перемещение ионов и их вклад в проводимость.

Температурные зависимости проводимости керамических образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  носят сложный характер, что обусловлено вкладом в проводимость различных физико-химических процессов, таких как поляризационные эффекты и компоненты ионного транспорта (см. рис. 3 г).

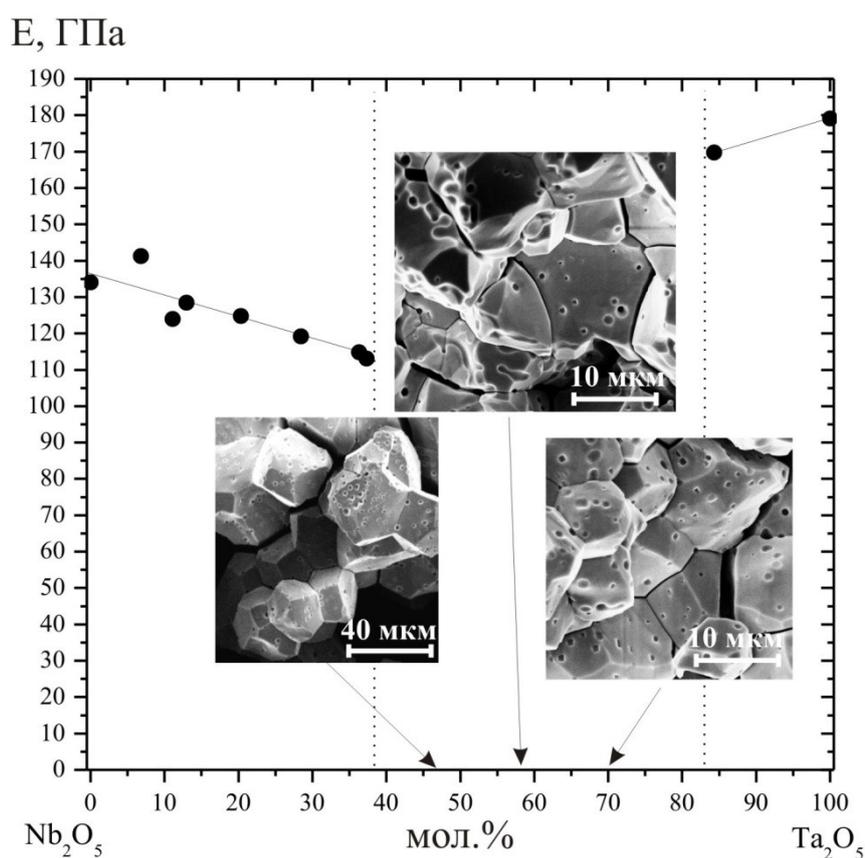
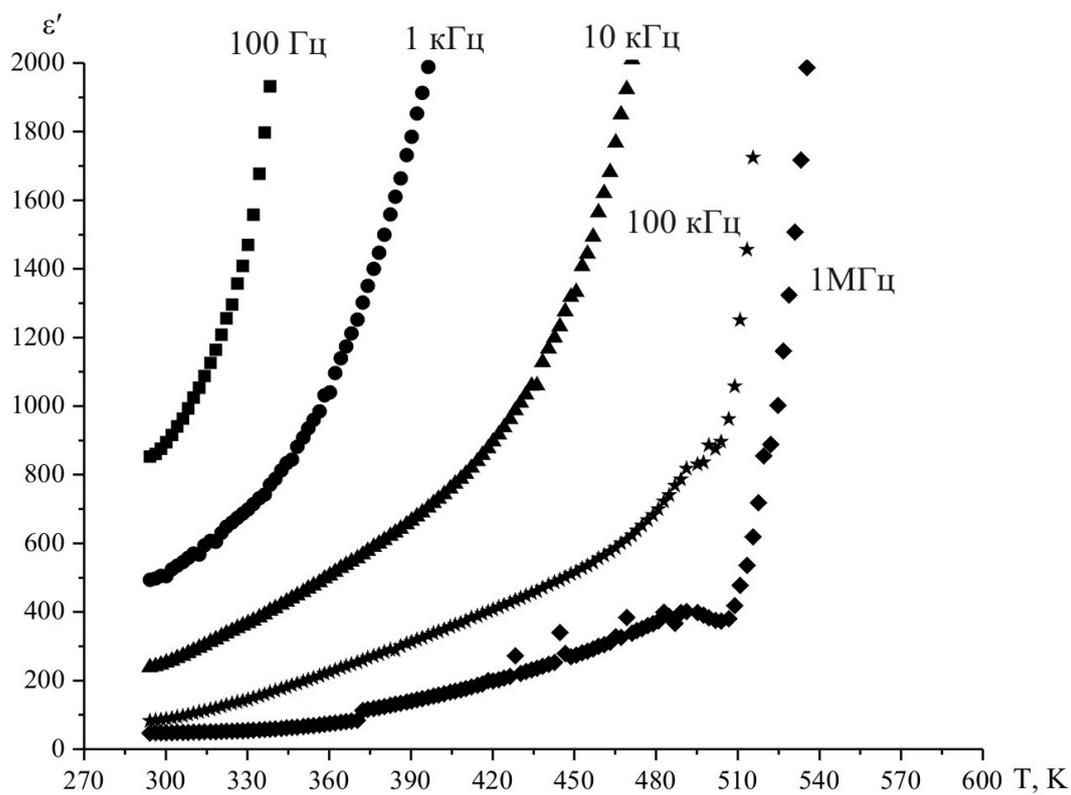
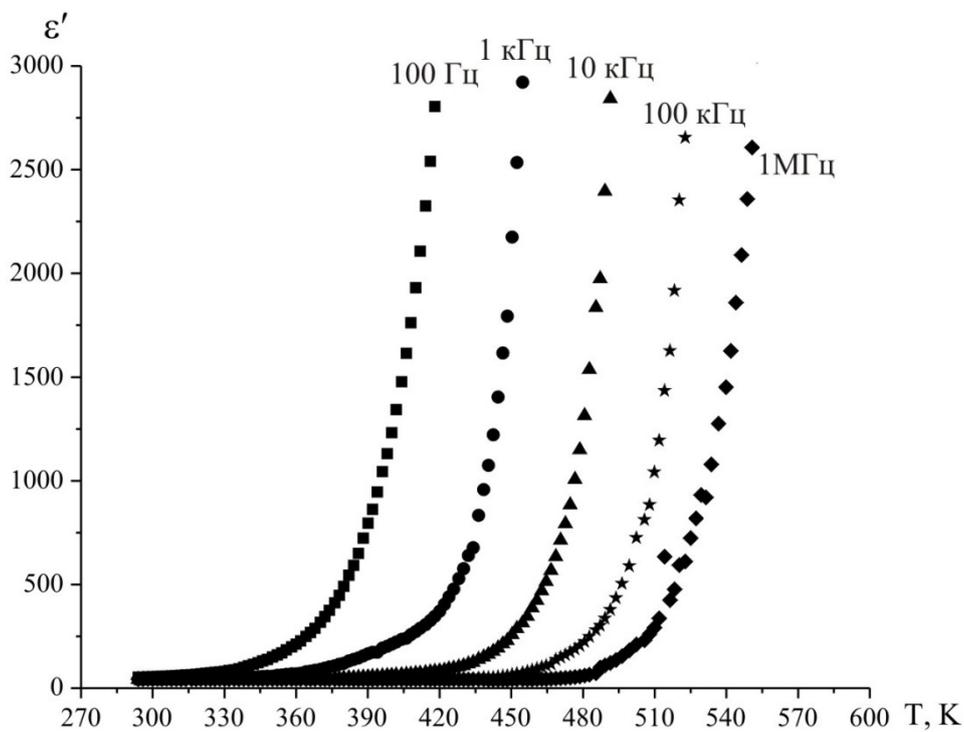


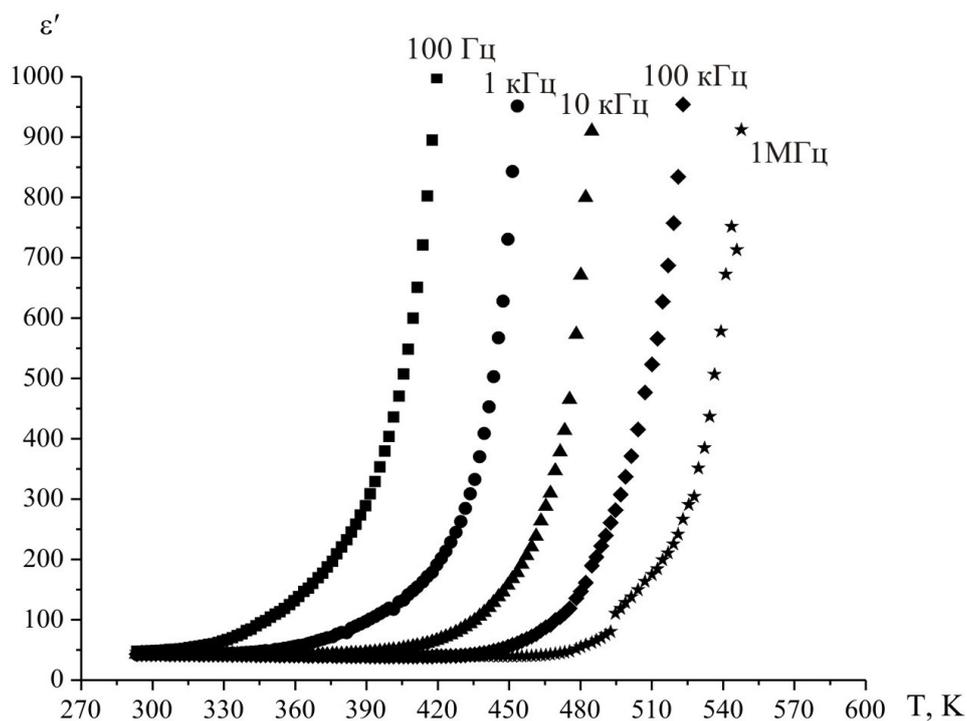
Рис. 2. Модуль Юнга керамики на основе соосажденных  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  и микроструктура легкоразрушаемых керамических образцов составов  $y = 0,472$ ,  $y = 0,5818$ ,  $y = 0,7045$  (указаны стрелками).



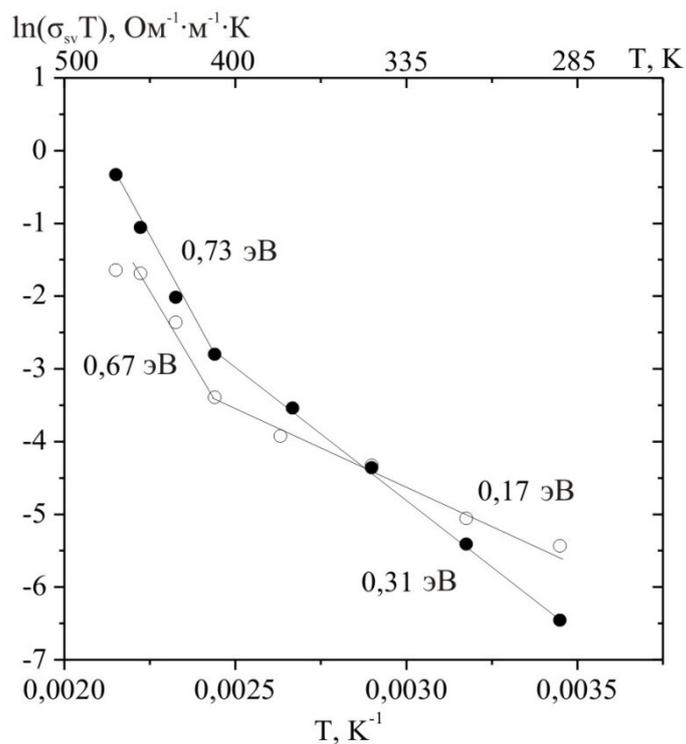
а)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,068$ .



б)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,111$ .



в)  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,363$ .



г)

Рис.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  (а, б, в) и статической проводимости (г) керамических образцов: ● –  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,068$  и ○ –  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ ,  $y = 0,111$ .

#### 4. Выводы

Изменения структуры в ряду керамических образцов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  с различным содержанием тантала влияют на механические и электрофизические свойства этих керамических диэлектриков. Установлена зависимость прочностных характеристик (модуля Юнга) и микротвердости керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  от особенностей микроструктуры. Исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости и проводимости керамики  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ .

*Работа поддержана грантом НШ 1937.2012.3.*

#### Библиографический список:

1. **Шабанова, Н.А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – С. 82-96.
2. **Палатников, М.Н.** Микро- и наноструктуры, упругие свойства и термостойкость керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, обработанного концентрированным световым потоком / М. Н. Палатников, О. Б.Щербина, А. А.Фролов, Е. В. Войнич // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 2. – С. 129-134.
3. **Marucco, J.F.** Structurally the chemistry of  $Nb_2O_5$  is more complex than any other binary transition metal oxide / J. F. Marucco // Journal of Solid State Chemistry. – 1974. – V. 10. – I. 3. – P. 211-216.
4. **Kukli, K.** Properties of atomic layer deposited  $(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_5$  solid solution films and  $Ta_2O_5 - Nb_2O_5$  nanolaminates / K Kukli, M Ritala, M Leskelä // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 86. – I. 10. –P. 5656-5662.
5. **Hathaikarn, M.** Electrical Properties of Niobium Based Oxides-Ceramics and Single Crystal Fibers Grown by the Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG) Technique / M. Hathaikarn // A Thesis in Materials May. – The Pennsylvania State University. – 2003. – 319 p
6. **Choosuwan, H.** Dielectric behaviors of  $Nb_2O_5 (0.95):0.05TiO_2$  ceramic and single crystal / H. Choosuwan, R. Guo, A.S. Bhalla // Materials Letters. – 2002. – V. 54. – I. 4. – P. 264-272.
7. **Cava, R.F.** Enhancement of the dielectric constant of  $Ta_2O_5$  through substitution with  $TiO_2$  / R.F. Cava, W.F. Peck Jr. & J.J. Krajewski // Nature (London). – 1995. – V. 377 – P. 215-217.
8. **Палатников, М.Н.** Структура и механические характеристики керамических соосажденных пентаоксидов  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  / М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, В.В.Ефремов, А.А. Яничев, Н.В.Сидоров, В.В. Пасечный // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 219-229.
9. **Файрбротер, Ф.** Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. – М.: Химия, 1972. – 276 с.

10. **Усеинов, А.С.** Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» / А.С. Усеинов // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 1. – С.134-138.
11. **Усеинов, С.С.** Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С.С. Усеинов, В.В.Соловьев, К.В. Гоголинский, А.С. Усеинов, Н.А. Львова // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. – 2010. – № 2. – С. 30-35.
12. **Blank, V.** Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite  $C_{60}$  tip / V. Blank, M. Popov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov // Journal of Material Research. – 1997. – V. 12. – I. 11. – P. 3109-3114.
13. **Щербина, О.Б.** Механические характеристики керамических  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ , полученных различными способами / О.Б.Щербина, М.Н. Палатников, В.В. Ефремов // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 506-512.

УДК 532.6:546.22

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Казахстан, 100028, Караганда, ул. Университетская, 28

e-mail: exciton@list.ru

**Аннотация:** В работе получено уравнение, связывающее предел текучести кристалла с его пределом упругости. Уравнение является аналогом известного уравнения Холла-Петча. Показано, что, начиная с критического размера нанокристалла, повышение его твердости сменяется на обратный эффект. Для целого ряда металлов приведены значения критического размера нанокристалла.

**Ключевые слова:** прочность, наноструктура, предел текучести, предел упругости, размерный эффект.

### 1. Введение

Экспериментальные исследования механических свойств наноматериалов показали, что предел прочности, твердость многих металлов (*Pd*, *Cu*, *Ag*, *Ni* и др.) значительно выше, чем в соответствующих массивных аналогах [1,2]. Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна до некоторого критического размера практически характерно для всех кристаллов. Это вытекает из известного уравнения Холла-Петча, что предел текучести  $\sigma_0$  зависит обратно пропорционально от среднего размера зерна  $d$  [2]:

$$\sigma_T = \sigma_M + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_M$  – предел прочности монокристалла,  $k$  – некоторый размерный коэффициент.

Соотношение (1) достаточно хорошо выполняется в широком диапазоне значений  $d$  вплоть до 1 мкм. Значения  $\sigma_T$ , полученные экстраполяцией в область размера  $d < 100$  нм в 2–3 раза превышают таковые для традиционных материалов [1, 2]. Можно констатировать, что твердость металлов и керамических материалов возрастает по мере того, как размер зерна переходит в нанофазную область. Однако величина размера зерна, до которой происходит упрочнение, зависит от ряда факторов и природа этого явления не совсем ясна. Обычно соотношение Холла-Петча (1) выполняется для значительной части исследованных наноматериалов лишь до определенного размера зерна, а при более низких его значениях наблюдаются обратные эффекты: твердость (прочность) падает по мере снижения размера зерна.

Несмотря на большое количество работ по исследованию влияния размерного фактора на механические свойства наноструктур, физические

механизмы этого влияния остаются предметом продолжающихся дискуссий. обстоятельный обзор этой проблемы приведен в работе [3]. Там отмечается, что сейчас наметилось три систематических теоретических подхода для выяснения роли размерного эффекта в механической прочности наноструктур. Первые два из них используют методы компьютерного моделирования: методы молекулярной динамики и 3D-динамики дискретных дислокаций. Третий - базируется на уравнениях дислокационной кинетики, описывающих эволюцию плотности дислокаций в наноматериале с учетом структурных особенностей межзеренных границ и поверхности микро – и нанокристаллов как источников, стоков и барьеров для дислокаций.

Примером компьютерного моделирования является работа [4], где в рамках инженерии границ зерен выявлены два типа ротационно-волновых потоков, которые определяются углом разориентации смежных зерен. Первый тип зернограницных потоков развивается в малоугловых границах и генерирует в объеме зерен дислокации, определяющие прямой эффект Холла-Петча. Второй тип зернограницных потоков развивается в большеугловых границах и приводит к обратному эффекту Холла-Петча.

## **2. Прямой и обратный эффект Холла-Петча**

В работе [5] мы рассмотрели элементарные носители разрушения как систему частиц, погруженную в термостат, и для функции отклика этой системы на внешнее воздействие получили выражение:

$$\Phi = \frac{T}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0}, \quad (2)$$

где  $A$  – работа (энергия) разрушения,  $T$  – температура,  $G^0$  – потенциал Гиббса,  $C_1$  – постоянная.

По гипотезе Бонда [6] полная работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью поверхности образца:

$$A = K_B \sqrt{d^2 d^3} = K_B d^{2.5}. \quad (3)$$

Для малых частиц основную роль играет поверхность, так что  $G^0 = \sigma \times S = \sigma \times pd^2$ ,  $\sigma$  – поверхностное натяжение. В качестве функции отклика системы на приложенное разрушающее напряжение возьмем функцию  $1/(\sigma_T - \sigma_M)$ , где величины  $\sigma_T$  и  $\sigma_M$  определены в (1). Тогда уравнение (2) примет вид:

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma d^{-1/2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча (1). Однако коэффициенты пропорциональности в обеих формулах

различаются. В нашем случае поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения  $\sigma$ .

Для малых  $d$  А.И. Русанов получил асимптотическую линейную зависимость [7]:

$$\sigma = Kd. \quad (5)$$

Здесь  $K$  – коэффициент пропорциональности. Формула (5) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть применима к малым объектам различной природы.

В этом случае уравнение (4) принимает вид:

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \quad (6)$$

Уравнение (6) представляет собой обратный эффект Холла-Петча.

### 3. Критический размер наночастицы

Рассмотрим теперь вопрос о размере металлической наночастицы, начиная с которого прямой эффект Холла-Петча сменяется на обратный, т.е. упрочнение наночастиц сменяется их разупрочнением. Из уравнения (4) следует, что уравнение Холла-Петча начинает нарушаться с того момента, когда начинает проявляться размерная зависимость поверхностного натяжения. Экспериментально критический радиус наночастицы можно определить по размерной зависимости ее температуры плавления [8] или по размерной зависимости какого-либо другого физического свойства [9]. Рассчитанные нами в работе [5] значения критического радиуса для большинства металлов таблицы Менделеева приведены в Таблице 1. Из Таблицы 1 видно, что критический радиус чистых металлов не превышает 10 нм. Например, для вольфрама критический радиус равен 8,4 нм, т.е. в пределах ошибок эксперимента он совпадает с экспериментальным значением, приведенным в работе [3].

Таким образом, результаты, представленные в Таблице 1, могут быть использованы для оценки размера металлических наноструктур, когда упрочняющие свойства сменяются на разупрочняющие.

Таблица 1. Критический радиус частиц чистых металлов ( $M$ ).

$M$	$r_k$ , нм												
<i>Li</i>	1,4	<i>Sr</i>	8,3	<i>Sn</i>	2,0	<i>Cd</i>	1,9	<i>Fe</i>	3,1	<i>Gd</i>	7,6	<i>Ac</i>	7,1
<i>Na</i>	2,1	<i>Ba</i>	8,9	<i>Pb</i>	2,6	<i>Hg</i>	0,8	<i>Co</i>	2,8	<i>Tb</i>	7,5	<i>Th</i>	9,6
<i>K</i>	3,7	<i>Al</i>	2,2	<i>Se</i>	1,9	<i>Cr</i>	3,8	<i>Ni</i>	2,7	<i>Dy</i>	7,6	<i>U</i>	4,2
<i>Rb</i>	4,2	<i>Ga</i>	0,9	<i>Te</i>	3,5	<i>Mo</i>	6,5	<i>Ce</i>	5,4	<i>Ho</i>	7,8	<i>Np</i>	2,6
<i>Cs</i>	5,2	<i>In</i>	1,6	<i>Cu</i>	2,3	<i>W</i>	8,4	<i>Pr</i>	6,0	<i>Er</i>	7,8	<i>Pu</i>	2,7
<i>Be</i>	1,8	<i>Tl</i>	2,4	<i>Ag</i>	3,1	<i>Mn</i>	2,8	<i>Nd</i>	6,4	<i>Tm</i>	7,4	<i>Am</i>	6,4
<i>Mg</i>	3,1	<i>Si</i>	4,9	<i>Au</i>	3,3	<i>Tc</i>	5,1	<i>Sm</i>	6,3	<i>Yb</i>	6,5	<i>Bk</i>	5,2
<i>Ca</i>	7,0	<i>Ge</i>	4,0	<i>Zn</i>	1,5	<i>Re</i>	7,1	<i>Eu</i>	8,3	<i>Lu</i>	8,2	-	-

#### 4. Наночастицы соединений металлов

Рассмотрим теперь вопрос о том, как меняется критический радиус при переходе от металла к его соединениям. Как указывалось выше, величину критического радиуса экспериментально можно определить по размерной зависимости какого-либо физического свойства. Для оксидов и сульфидов металлов мы использовали размерную зависимость интенсивности рентгенолюминесценции по методике [10]. Для некоторых соединений результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Критический радиус частиц некоторых сульфидов и оксидов металлов.

<i>MS</i>	$r_k$ , нм	<i>MS</i>	$r_k$ , нм	<i>MO</i>	$r_k$ , нм	<i>MO</i>	$r_k$ , нм
<i>CuS</i>	9,516	<i>Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	16,111	<i>CuO</i>	5,286	<i>CrO<sub>3</sub></i>	24,453
<i>Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	17,891	<i>MoS<sub>2</sub></i>	23,209	<i>Ag<sub>2</sub>O</i>	12,700	<i>MoO<sub>3</sub></i>	27,537
<i>Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub></i>	32,278	<i>WS<sub>2</sub></i>	31,337	<i>Au<sub>2</sub>O</i>	15,189	<i>WO<sub>3</sub></i>	37,211

Сравнение Таблиц 1 и 2 показывает значительное увеличение критического радиуса у соединений металлов по сравнению с чистыми металлами. Поскольку [9]  $r_k = 2\sigma v / RT$  ( $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $v$  – молярный объем,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура), то увеличение критического радиуса связано с увеличением поверхностной энергии при переходе от чистого металла к его соединениям. На практике это означает, например, увеличение работы диспергирования ( $A = \sigma S$ ,  $S$  – площадь поверхности образца), так что для процесса дробления и измельчения сульфидных и оксидных руд и минералов нужны большие энергозатраты, по сравнению с самородными металлами. Это является причиной того, что большинство сульфидных золотосодержащих руд до настоящего времени не разрабатываются.

Размерные эффекты начинают проявляться при размерах образца порядка  $R \approx 10r_k$ . Это означает, что соединения металлов, «пригодные» для нанотехнологий, могут иметь размеры более 100 нм.

#### 5. Заключение

Изложенный в настоящей работе подход не касается микромеханизмов процессов упрочнения и разупрочнения наноструктур. Однако он может быть полезен для инженерии наноматериалов, поскольку определена явно связь механических свойств наноструктур с их поверхностным натяжением (поверхностной энергией).

*Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».*

### **Библиографический список:**

1. **Андриевский, Р.А.** Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металлургия. – 2000. – Т. 89. – № 1. – С. 91-112.
2. **Андриевский, Р.Л.** Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337-358.
3. **Малыгин, Г.А.** Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов / Г.А. Малыгин // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 81. – № 11. – С. 1129-1156.
4. **Панин, В.Е.** Многоуровневая модель деформируемого поликристалла. Проблема Холла-Петча / В.Е. Панин, Д.Д. Моисеенко, Т.Ф. Елсукова // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16. – № 4. – С. 15-28.
5. **Юров, В.М.** Механическая прочность металлических наноструктур / В.М. Юров // Вестник Карагандинского государственного университета. Физика. – 2013. – № 3 (71). – С. 56-61.
6. **Партон, В.З.** Механика разрушения: от теории к практике / В.З. Партон. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
7. **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 346 с.
8. **Юров, В.М.** Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок / В.М. Юров, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – №1/3. – С. 335-340.
9. **Юров, В.М.** Размерные эффекты и физические свойства малых частиц и тонких пленок / В.М. Юров, В.С. Портнов, В.Ч. Лауринас и др. – Караганда: Изд-во Казахстанско-Российского ун-та, 2013. – 116 с.
10. **Пат. № 57691 Республика Казахстан, МПК G 01N13/02.** Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел / В.М. Юров, А.Н. Ещанов, А.Т. Кукетаев; заявитель и патентообладатель Карагандинский государственный университет; заявл. 02.08.2007; опубл. 15.12.2008. Бюл. 2008, № 12. – 3 с.

## АННОТАЦИИ СТАТЕЙ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

### THE CHARTS OF CLUSTERIZATION AND NON-EQUILIBRIUM CRYSTALLIZATION OF ALLOYS OF EUTECTICUM TYPE

V.D. Aleksandrov, O.A. Pokyntelytsia

**Abstract:** The charts of clusterization of liquid and its subsequent crystallization are obtained cooling alloys with a limit solubility and without mutual solubility of components. It is shown that the transition from a binary solution of liquid to the solid phase occurs in two parallel lines as in the pre- and in hypereutectic areas. The dynamics of change of the cluster state in the course of fusion is analyzed as well as near-equilibrium crystallization and non-equilibrium crystallization from the supercooled metastable state.

**Keywords:** *fusions, the binary system, alloys with limited solubility, alloys without mutual solubility of components, clustering, equilibrium and non-equilibrium crystallization, solid solutions, eutectic.*

### THERMODYNAMICS ANALYSIS OF INFLUENCE OF VACANCIES ON THE INTERPHASE SURFACE ENERGY AND ENTHALPY OF CRYSTALLIZATION AT FORMATION OF CRYSTAL NUCLEI FROM A LIQUID PHASE

O.V. Aleksandrova

**Abstract:** Dependences of thermodynamics parameters of crystallization (entropy, enthalpy and the interphase surface energy) from the concentration of vacancies are in-process set. The analysis of energy of Gibbs is carried out for forming critical nuclei.

**Keywords:** *energy of Gibbs, to entropy, enthalpy, the interphase surface energy, crystal nuclei, vacancies, critical nuclei.*

### THE PRODUCTION OF 3-D IMAGES OF THE CHROME NANOCOATING ON THE GLASS SUBSTRATE AND THE MEASUREMENT OF THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS

A.S. Antonov, T.Yu. Zykov, E.A. Voronova, N.Yu. Sdobnyakov,  
P.S. Kutilin, A.S. Mikhailov, O.V. Mikhailova

**Annotation:** In this paper, we have been analyzed the 3-d images of the chrome nanocoating on the dielectric substance (glass), which were obtained using by the scanning tunneling microscope and measured the current-voltage characteristics.

**Keywords:** *chrome nanocoating on the glass substrate, 3-d images, scanning tunneling microscopy (STM), the current-voltage characteristic.*

### TEMPERATURE CONTRIBUTION OF INTERFACE ENERGY OF THE LOW DIMENSIONAL METALLIC SYSTEMS ON DIFFERENT BOUNDARIES

L.P. Arefjeva, I.G. Shebzukhova

**Abstract:** Electron-statistical method by Frenkel-Gambos-Zadumkin has been modified to determine the temperature dependence of interface energy of low dimensional metallic system on the interface with different surrounding. The temperature contribution of interface energy, which caused by changing the Fermi energy, has been estimated. The temperature and the dimensional dependences of temperature contribution of rhodium have been shown for the interfaces thin films – vacuum and nanopartical – self-melt.

**Keywords:** *interface energy, temperature dependence, thin films, nanopartical, rhodium.*

**METHOD OF OBTAINING THIN WIRE FROM ALUMINUM ALLOY Al-14%Cu-7%Ce**

E.A. Babich, M.A. Zhuravleva, A.A. Mogucheva

**Abstract:** The influence of equal channel angular pressure on the microstructure and mechanic properties of aluminum alloy *Al-14%Cu-7%Ce*, the influence of dragging on the microstructure and failure surface of wire samples of aluminum alloy *Al-14%Cu-7%Ce* was study.

**Keywords:** *aluminum alloys, microstructure, equal channel angular pressure, mechanic properties, dragging, deformation.*

**RELATION BETWEEN FRACTAL DIMENSION AND SURFACE ROUGHNESS FOR THE  
COPPER SAMPLES**

Yu.V. Brylkin, A.L. Kusov

**Annotation:** Microscopic characteristics of copper surfaces with different roughness were produced using scanning tunnel microscope and fractal analysis.

**Keywords:** *fractal, scanning tunnel microscopy, surface topology.*

**THE EVALUATION OF THE TUNNELING MAGNETORESISTANCE MANGANITE-  
PMMA COMPOSITES**

A.V. Vasiliev, A.A. Eliseev, E.O. Anohin, L.A. Trusov

**Annotation:** Lanthanum-strontium manganite containing composites were synthesized by a warm pressing technique. The LSMO precursor was prepared by modified sol-gel method. Samples showed two types of magnetoresistance effect, tunnel, due to composite structure, and colossal, due to LSMO properties.

**Keywords:** *composite materials, magnetoresistance, grain boundaries, tunneling.*

**EVALUATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF METAL  
NANOCLUSTERS VIA MOLECULAR DYNAMICS DATA**

S.A. Vasilyev, O.D.O. Obies, V.M. Samsonov

**Abstract:** Molecular dynamics results on transition metal nanoclusters were used to calculate the enthalpies of melting and sublimation. The values for the sublimation enthalpies (heats) demonstrate a good agreement with the tabulated values for the corresponding bulk phases, whereas the melting enthalpies (heats) are 2-3 times less than the corresponding tabulated values that may be interpreted as a demonstration of the corresponding size effect.

**Keywords:** *nanoclusters of transition metals, enthalpy of melting, enthalpy of sublimation, molecular dynamics, tight-binding potential.*

**THE INTERFACE BOUNDARY ROLE DURING THE HEAT CAPACITY CALCULATIONS  
OF CU NANOCLUSTERS SYNTHESIZED FROM GAS PHASE**

Yu.Ya. Gafner, I.V. Chepkasov

**Annotation:** Using molecular dynamics and modified tight-binding potential, the heat of Cu nanoclusters synthesized from the gas phase has been studied. It was shown that the interface boundary in agglomerated clusters cannot be the main reason of the significant growth of the capacity of compacted nanomaterial, pointed in a lot of researches.

**Keywords:** *condensation, computer modeling, copper, nanoclusters.*

INFLUENCE OF DISORDER ON STRUCTURE IN SMALL  
ALUMINIUM CLUSTERS IN THE COURSE OF THERMAL PROCESSING

Yu.Ya. Gafner, V.S. Baydyshev

**Annotation:** The method of molecular dynamics and modified tight-binding potential (TB-SMA) were used to investigate influence of the disorder degree in nanocompacted aluminium (mean cluster diameter 3 nm) on formation of crystal structure in the course of heat treatment. It is shown, that under the influence of the temperature factor there is a transition from initial FCC phases in other structural modifications, including with pentagonal symmetry.

**Keywords:** *computer simulations, molecular dynamics, tight-binding, nanocompacted matter, nanoclusters, aluminium.*

QUANTITATIVE CORRELATION «STRUCTURE OF ALKYNES  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  – THE  
HEAT OF VAPORIZATION »

V.V. Grebeshkov, V.M. Smolyakov

**Abstract:** For series alkynes  $C_nH_{2n-2}$  based on group additive method (which based on the first environment of atoms), one obtained 8-constant additive scheme of calculation of their physical and chemical properties. It is shown that within the accepted classification of structural elements in the molecules of alkynes demonstrate a linear relationship. According to the obtained formula, numerical calculations of the heats of vaporization at normal boiling point  $H_{vap}$  of alkynes  $C_2H_2 - C_9H_{16}$  not studied experimentally were carried out.

**Keywords:** *additive schemes, alkynes, the heat of vaporization, multiple non-bonded interactions, additive-group method.*

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF BISMUTH'S HYDROGENATED CLUSTERS

E.N. Gribanov, O.I. Markov, Yu.V. Hripunov

**Abstract:** The paper presents the results of calculations of structure and energy parameters of  $Bi_nH_m$  nanoclusters by quantum-chemical methods.

**Keywords:** *cluster, bismuth, quantum-chemical simulation.*

ON CONTRIBUTION OF TRUE SECONDARY ELECTRONS INTO THE IMAGE  
FORMATION IN ELECTROOPTICAL CONVERTERS

V.N. Grinyuk, O.V. Gudieva, V.A. Sozaev

**Abstract:** The paper is aimed on refinement of the theory of originating of true secondary electrons in shooting oxide structure  $Al_2O_3$  and on estimation of contribution of such electrons into the resolving ability of images in electrooptical converters. The conclusion on the decreasing resolving parameter  $\Delta\bar{R}_i$  with decreasing thickness of structure and initial energy at increasing coefficient of electron multiplication  $\beta_i = 1,1 \div 2,0$  has been drawn on the basis of dependence of relative tailing of electron energies on the thickness of structure and on the initial energy. Obtained data are useful at choosing material of the structure in the conditions of processes of originating of true secondary electrons.

**Keywords:** *aluminum oxide, shooting film, resolving ability.*

## ASYMMETRIC IMPURITY SEGREGATION IN MULTI-LAYERED FILMS

I.M. Davydova, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko

**Abstract:** Peculiarities of segregation of impurities at the boundaries of a thin film separating two different solid materials are considered. Theoretical and numerical analysis of kinetics of impurity redistribution within the film and at the boundaries has been carried out. Subject to the energy of interaction of the impurity atoms with the boundaries, the initial impurity concentration and temperature, the criteria of realization of different variants of segregation were ascertained.

**Keywords:** *diffusion, weak solution, impurity segregation.*

## SYNTHESIS OF URANIUM OXIDE NANOCLUSTERS ON THE SURFACE OF OXIDIZED ALUMINUM

A.P. Zajogin, D.S. Umriko, E.V. Vileishikova, A.I. Komyak, S.D. Umreiko

**Abstract:** Deposition of the products from photocondensation of acetone and uranium on the surface of oxidized aluminum with the use of hydrogen peroxide has been studied by the methods of electronic and IR absorption. It has been demonstrated that in the process of deposition the hexavalent uranium peroxide nanoclusters, strongly bonded to the substrate, are formed. Heating of the substrate and of the deposited uranium peroxide to 400–450°C offers the production of the  $\beta$ - $UO_3$  – type uranium oxide and to 500–600°C – of different forms of  $U_3O_8$ .

**Keywords:** *spectral analysis, uranium complexes, uranium perchlorate, band intensity, uranium oxides, photocondensation of acetone.*

## BIOLOGICAL ACTIVITY OF SULFUR NANOPARTICLES OBTAINED FROM SODIUM POLYSULFIDE AQUEOUS SOLUTIONS

R.M. Zaynitdinova, A.N. Khusainov, L.R. Zaripova, I.A. Massalimov, A.G. Mustafin

**Abstract:** Studied the process of the formation of nanoparticles sulfur obtained by mixing polysulfides with of organic and inorganic acids solutions. We revealed a significant acceleration of the growth of plants with the introduction of nanoparticles sulfur in composition with alcohols and glycols, the optimal concentration of preparation, providing the maximal growth of shoots up to 58% within 3 days of their vegetation.

**Keywords:** *sulfur, polysulphides, nanoparticles, biological activity.*

## NANOPHOSPHORS ON THE BASIS OF TR SILICATES

M.G. Zuev, S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves

**Abstract:** Phosphors  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:(0,15)Eu$  are received in the form of micro and nanopowders (NP). It is established that upon transition from micro- to NP, there is a modification of an vibration range of nanosamples: density of oscillatory conditions is impoverished. Width of the forbidden zone of silicates increases upon transition from micro to a nanocondition. In a range of a luminescence of nanophosphors there is a broadening of lines of a luminescence and change of their intensity.

**Keywords:** *nanoamorphous phosphor, electronic beam, spectral-luminescent properties.*

**A THERMODIFFUSION INFLUENCE ON THE THERMAL LENSE RESPONSE IN A  
LIQUID DISPERSIVE MEDIA**

V.I. Ivanov, G.D. Ivanova, V.K. Khe

**Annotation:** The stationary thermal lens response in thin layers of two component medium is analyzed. It is showed thermodiffusion can strongly influences on the thermal lens itself and the transmittance coefficient of medium.

**Keywords:** *thermal lens, thermal diffusion, two-component medium, self-action of light.*

**DUFOUR EFFECT IN A DISPERSIVE LIQUID-PHASE MEDIUM IN THE GAUSSIAN  
BEAM FIELD**

V.I. Ivanov, A.I. Livashvily

**Abstract:** The effect of thermal radiation produced when the transparent dispersion medium is under the Dufour effect is analyzed theoretically. Analytical expression describing the dynamics of the medium temperature is received.

**Keywords:** *Dufour effect, electrostriction nonlinearity, dispersed liquid-phase medium, thermal self-action of radiation.*

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF BORATE-BARIUM GLASS C78-5 IN THE  
EDUCATION AND GROWTH OF NANOCRYSTALS**

A.M. Karmokov, Z.V. Shomakhov, O.A. Molokanov

**Abstract:** The temperature dependence and kinetics of changes in the electrical conductivity at a constant temperature annealing of borate-barium glass C78-5 is investigated experimentally. The values of the activation energy of electrical conductivity in different temperature ranges corresponding to different mechanisms of conductivity are found. It is established that during isothermal annealing conductivity of glass increases the higher, the higher is the temperature of annealing.

**Keywords:** *isothermal annealing, an electrical conductivity kinetics, borate-barium glass, structural transmutations, a specific conductivity, phase formation, conductivity activation energy.*

**SURFACE TENSION OF A CYLINDRICAL SURFACE**

E.V. Kishtikova, S.Sh. Rekhviashvili

**Abstract:** Analytical expressions for the size dependence of a surface tension are received in the framework of two various approaches (Gibbs theory and Van-der-Waals theory of an inhomogeneous medium) for cylindrical surface. It is shown, that the both approaches lead to a very close results. The coefficient of proportionality in A.I.Rusanov's formula for a cylindrical surface is defined.

**Keywords:** *thermodynamics of surface, Gibbs method, density distribution profile, size dependence of a surface tension, cylindrical surface.*

**HIGH-INTENSITY METHODS OF FORMATION OF THE MAX-PHASES IN ALUMINUM-BASED AND TITANIUM-BASED ALLOYS**

E.A. Knestyapin, E.A. Petrikova, Yu.F. Ivanov, A.A. Klopotov

**Annotation:** In work are submitted data on evolution of structure and properties of a titanic alloy of BT6 and silumin after an electroexplosive alloying and radiation by an electronic bunch. Formation the MAX-phase of structure of  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC$  is established.

**Keywords:** *Titanium and titanium alloys, electroexplosive alloying, electron beam treatment, MAX phases.*

**SIMULATION OF THE COALESCENCE PROCESS OF METAL NANOPARTICLES OF DIFFERENT SHAPES**

A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, N.V. Novozhilov, A.N. Bazulev, D.N. Sokolov

**Abstract:** The simulation of the coalescence process of gold and copper nanoparticles of different shapes by Monte-Carlo method was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. It was found that the shape of nanoparticles significantly affects the melting point and the coalescence process. Moreover, the coalescence doesn't happen at all at certain distances between nanoparticles of an initial configuration.

**Keywords:** *gold nanoparticles, copper nanoparticles, coalescence, Monte-Carlo method, Gupta potential, phase transition, neck.*

**INVESTIGATION OF THREADLIKE AGGREGATES FORMED BY SILVER MERCAPTIDE BY LANGEVIN DYNAMICS**

P.V. Komarov, P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak

**Annotation:** Stability of threadlike aggregates formed from silver mercaptide has been investigated by using of the Langevin dynamics. These aggregates are presumably formed at a late stage of maturation of cysteine silver solution.

**Keywords:** *hydrogel, computer simulations.*

**THE VACANCY CLUSTER IN THREADED CRYSTALS OF SILVER AZIDE**

L.V. Kuzmina, E.G. Gazenaur, V.I. Krashenin, E.V. Sugatov

**Annotation:** This paper presents the results of experimental studies of education the vacancy cluster in threaded crystals of silver azide. It is experimentally shows the role of vacancy cluster in the reactivity of these materials. Methods of time management formation vacancy cluster are proposed.

**Keywords:** *threaded crystals of silver azide, vacancy cluster, reactivity, impurity defects, dislocations.*

**STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF NANOPARTICLES OF MAGNETITE ( $Fe_3O_4$ ) AT SORPTION OF HEXAVALENT CHROME FROM AQUEOUS SOLUTION**

O.D. Linnikov, A.M. Murzakaev, I.V. Rodina, A.P. Tjutjunnik,  
L.B. Mamtcev, N.A. Khlebnikov, A.P. Tyutyunnik

**Abstract:** Nanopowder of magnetite before and after sorption on it of hexavalent chrome from aqueous solution was studied by methods of X-ray analysis and electron microscopy. Obtained results testify that at sorption (chemisorption) of chrome(VI) by magnetite the formation of new phase in the form of compound body of chrome and iron occurs not in the volume of solution or onto surface of magnetite but in its thin surface layer.

**Keywords:** *magnetite, chrome (VI), nanoparticles, sorption, X-ray analysis, electron microscopy, aqueous solution.*

ON THE SIZE DEPENDENCIES OF PARAMETERS OF THE CRYSTAL-LIQUID PHASE  
TRANSITION

M.N. Magomedov

**Abstract:** The relatively simple method for calculation of the size dependencies of the latent heat, the volume jump and the interphases surface energy under crystal-liquid phase transition is proposed. For the calculation by this method is necessary to know of the experimental size dependencies of the melting point and the temperature of the beginning of crystallization. The method is tested for nanoparticles of *Cu*, *Au*, *Al* and *Ni*.

**Keywords:** *melting, crystallization, latent heat of the phase transition, volume jump, nanocrystal, nanodrop, size, shape of the surfaces.*

KINETICS OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ALUMINUM IN SULFURIC  
ELECTROLYTE

E.S. Markaryan

**Annotation:** It is investigated the kinetics of the growth of porous alumina by anodization in an aqueous solution of sulfuric acid. Kinetic data obtained as a result of the anodic process are extremely informative in terms of a general theory of pore formation in aluminum. It was observed to the existence of the «bifurcation point». The position the «bifurcation point» of for oxides molded at different current values has been defined.

**Keywords:** *anodic aluminum oxide growth kinetics, the point of bifurcation.*

ANALYSIS OF CREATING A MAGNETIC FIELD SENSOR BASED ON OFF-DIAGONAL  
MAGNETOIMPEDANCE

A.T. Morchenko, L.V. Panina

**Annotation:** Effect of a magnetic impedance (MI) is a very promising for the creation of high performance magnetic sensors. For sensor applications, off-diagonal configuration is preferable when the MI element is excited by ac current and the output is detected from the coil. In this case, the signal is linear on the external field. The paper analyses the work of the magnetic field sensor on amorphous microwire with off-diagonal configuration of the sensor element.

**Keywords:** *off-diagonal magnetoimpedance, magnetic field sensor, amorphous microwire, pulse excitation of the sensor element.*

EVOLUTIONARY SEARCH FOR OPTIMAL STRUCTURES OF THE SMALL GOLD-  
SILVER CLUSTERS WITHIN THE TIGHT-BINDING APPROXIMATION

V.S. Myasnichenko

**Abstract:** The structures of the global minima for  $Au_nAg_{14-n}$  clusters all the compositions were calculated. Atomic interaction was modeled by a many-body Cleari-Rosato potential. The combination of genetic algorithm with simulated annealing method used to search for global minima. Results are six possible configurations optimal geometric isomers.

**Keywords:** *cluster, nanoalloy, structure, optimization, gold, silver.*

QUANTITATIVE CORRELATION «STRUCTURE ALLENES  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$  – THE HEAT  
OF VAPORIZATION »

D.Y. Nilov, V.M. Smolyakov

**Abstract:** For series allenes  $C_nH_{2n-2}$  based on group additive method (with basis on the first environment of atoms) is obtained 9-constant additive scheme of calculation of their physical and chemical properties. It is shown that within the accepted classification of structural elements in the molecules of allenes have a linear relationship. According to the obtained formula, numerical calculations of the heats of vaporization at normal boiling point  $H_{vap}$  allenes  $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$  not studied experimentally.

**Keywords:** *additive schemes, allenes, the heat of vaporization, multiple non-bonded interactions, additive-group method.*

COMPARATIVE STUDIES OF SOLID SOLUTION  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  SYNTHESIZED AT  
ATMOSPHERIC AND HIGH PRESSURES

M.N. Palatnikov, V.V. Efremov, O.V. Makarova, N.V. Sidorov

**Abstract:** Structural and electrical properties of a solid solution (SS) of  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  are studied. Synthesis of the solid solution of  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  under high pressure achieves more highly ordered structure. This increases the dielectric constant and ionic conductivity while decreasing the activation enthalpy of ion transport compared with the solid solution of  $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$  obtained by the usual ceramic technology.

**Keywords:** *ferroelectric solid solutions, pressure-thermal synthesis, the usual ceramic technology, Raman scattering, admittance diagrams, the structural ordering of the ionic conductivity, and the enthalpy of activation.*

THE USE OF THE OFF-DIAGONAL MAGNETOIMPEDANCE PHENOMENON TO BUILD  
SENSORS OF WEAK MAGNETIC FIELDS AND CURRENTS

L.V. Panina, N.A. Yudanov, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, D.G. Krutogin, A.A. Rudenok

**Annotation:** In the present work, the off-diagonal sensor design was advanced by utilising a complex waveform excitation produced by a microcontroller and applied to a multiple wire magnetoimpedance element. For optimised excitation the field resolution of about  $70 \text{ mV/Oe}$  was achieved. The concept of microcontroller driven sensor element could be attractive for the development of intellectual sensors.

**Keywords:** *off-diagonal magnetoimpedance, magnetic field sensor, amorphous microwire, pulse excitation.*

APPLICATION OF THE EFFECTIVE IMPEDANCE METHOD FOR IN SITU  
ELLIPSOMETRIC ANALYSIS OF MAGNETIC FILMS

L.V. Panina, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, D.N. Chitanov, R.D. Piliposyan

**Abstract:** The technique of effective surface impedance is proposed and applied as useful tool for non-destructive in situ characterisation of optical and magneto-optical parameters of magnetic heterostructures. Standard ellipsometry analysis requires the model response to be calculated from every layer in the structure. For any ellipsometry investigations a proper choice of a physical model is important for solving the inverse problem by a regression method. Reasonable approximations used for in situ ellipsometry monitoring are assumptions of a constant rate of layer growth and stable optical parameters. In this case a method of a pseudosubstrate is used which approximates the underlying structure as a single interface (so called virtual interface), rather than tracking the entire sample history. The virtual interface is placed at some level and growth is modelled on this interface with no knowledge retained for the underlying structure. Magneto-optical spectra were detected in the configuration of equatorial Kerr effect which is fully compatible with the ellipsometry measurements. The method is successfully used to analyse Co, Fe/Si/glass films.

**Keywords:** *effective impedance, in situ ellipsometry, magnetic films, kerr effect, magneto-ellipsometry, multilayers, pseudosubstrate, virtual interface.*

STRUCTURE OF SMALL CLUSTERS OF TITAN  $Ti_N$  ( $N = 2 \div 15$ )

N.A. Pankin

**Abstract:** The study was performed of the structure of free clusters of titanium  $Ti_N$  ( $N = 2 \div 15$ ) by means of molecular dynamics using a many-particle cooperation in the tight-binding model. The values of coordination number, length, binding energy and frequency of the studied clusters are found.

**Keywords:** *clusters of titanium, molecular dynamics method, many-particle potential, atomic structure.*

SYNTHESIS OF THE ZINC OXIDE NANOCCLUSERS DOPED WITH COPPER FROM  
ORTHOPHOSPHATE SALTS IN POROUS SAMPLES ON LASER ABLATION

M.P. Patapovich, N.H. Trinh, Le Thi Kim Anh, A.P. Zajogin

**Abstract:** Spectroscopic studies of the surface laser plasma formed close to the porous body containing nanoquantities of different zinc and copper salts under the effect of two successive pulses have been performed. The potentialities for the development of the metal oxide nanoclusters formation methods have been demonstrated. It has been shown that, depending on the concentration of the starting metals in the solutions used, one can vary the quantity and composition of the clusters.

**Keywords:** *nanoclusters, pulsed laser sputtering, surface laser plasma, laser spark spectrometry, metal oxides, double laser pulses.*

AN ADEQUATE POTENTIAL BASED ON MOLECULAR INFORMATION: SELECTION  
AND APPROBATION

G.G. Petrik

**Abstract:** The results are given obtained due to a new approach to description of the potential curves shapes, defined links of the special point coordinates for the curves with the critical parameters and the analytical and calculation possibilities of the molecular model of spherical shells. It is shown that an adequate potential of spherical shells is formed simply by the most general control factor of the model – the rigidity of the shell. The method of selection in the family of the potentials  $Mie(n-m)$  of the adequate potential-analogue is supposed.

**Keywords:** *intermolecular interaction, interacting point centers, spherical shells, adequate potentials, parameters, special points of the curves.*

**INVESTIGATION INTO THE  $AlN$  AND  $AlO$  RADICAL FORMATION PROCESSES IN  
THE PLASMA DUE TO DEFOCUSING OF DOUBLE LASER PULSES INCIDENT ON  
OXIDIZED ALUMINUM**

S.V. Protsenko, Aljdigai Haidar Ali Rai, A.R. Fadaijan, E.S. Voropay, A.P. Zajogin.

**Annotation:** The influence of the laser-pulse radiation defocusing on the formation of the desired component and charge composition of the surface plasma is studied using the laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer). The possibility for increasing the portion of  $AlO$  and  $AlN$  radicals in the plasma when the aluminum target is subjected to the effect of the successive defocused double laser pulses is shown.

**Keywords:** *spectral analysis,  $AlO$  and  $AlN$  radicals, double laser pulses, laser ablation, plasma processes.*

**STRUCTURE OF COMPOSITE COATINGS IMMISCIBLE COMPONENT OF  $Cu-Mo$ ,  
RECEIVED ELECTROEXPLOSIVE SPRAYING AND A MODIFIED HIGH INTENSITY  
ELECTRON BEAM**

D.A. Romanov, O.V. Olesyuk, E.A. Budovskikh, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, A.D. Teresov

**Abstract.** The studies of the phase and elemental composition, condition of the defect substructure of the surface layer of electrical grade copper M00 subjected electroexplosive composite coating deposition systems  $Cu-Mo$  and subsequent exposure of high-intensity pulsed electron beam. Identified modes of electron-beam processing, enable the development of compact, high-gloss surface layers with submicron and nano-crystalline structure based on molybdenum and copper.

**Keywords:** *electroexplosive spraying, electron beam processing, pseudo-alloy, molybdenum, copper, structure.*

**USE OF EXPLOSION ENERGY FOR STRENGTHENING WORKING BODIES OF SOIL-  
CULTIVATING MACHINES**

V.V. Semashko, L.V. Sudnik, A.F. Ilyushchenko

**Abstract:** The research has defined technological methods that combine energy use of explosives and traditional methods of surface treatment (quenching and tempering) to improve the parameters of agricultural machinery.

**Keywords:** *endurance, strength, resilience, hardness, tribological surface, microstructure, laminated material, high-energy loading, shock wave of high intensity.*

**DRIVING FORCES FOR SURFACE SEGREGATION IN THE  $Cu-Ge$  AND  $Cu-Mn$   
ALLOYS**

I.N. Sergeev, K.Ch. Bzhihatlov

**Abstract:** In the approximation of the combined Langmuir – McLean model considered the driving forces for surface segregation in  $(111)Cu-2$  at. % $Ge$  and  $(100)Cu-4$  at. % $Mn$  single crystals. Model predictions are compared with the temperature dependence of the surface segregation obtained by AES. The influence of the type used Langmuir - McLean isotherm on the accuracy of prediction has been estimated.

**Keywords:**  *$Cu-Mn$  and  $Cu-Ge$  single crystals, Langmuir - McLean model, Auger electron spectroscopy, surface segregation, segregation energy.*

**ESTIMATION OF THE SURFACE TENSION OF Cu-2 AT. %Ge AND Cu-4 AT. %Mn  
SOLID SOLUTIONS, USING DATA OBTAINED BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY**

I.N. Sergeev, K.Ch. Bzhihatlov

**Abstract:** In the regular solution approximation with the experimental values of the composition of the surface, obtained by Auger electron spectroscopy, calculated the temperature dependence of the surface tension of (111)Cu–2 at. %Ge and (100)Cu–4 at. %Mn single crystals. Influence of the nature of the interatomic interactions on the segregation effect of reducing the surface tension is shown.

**Keywords:** *Cu–Ge and Cu–Mn solid solution, surface tension, surface segregation, Auger electron spectroscopy.*

**THE IMPACT OF THERMAL CYCLING ON THE REPEATABILITY OF TEMPERATURE  
DEPENDENCE CONDUCTIVITY OF NANOSTRUCTURED SnO<sub>2</sub> FILMS**

A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov, I.V. Sinev, V.V. Simakov

**Abstract:** The purpose of the present study is temperature dependence of the conductivity of nanostructured tin dioxide films on temperature after treatment in an argon plasma. It is shown that thermal cycling conducted after treatment in an argon plasma returns temperature dependence of conductivity in the initial state.

**Keywords:** *tin dioxide, temperature dependence of conductivity, plasma processing, thermal cycling.*

**THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE METAL  
NANOCLUSTERS IN MELTING/CRYSTALLIZATION PROCESS USING MANY-BODY  
GUPTA POTENTIAL**

D.N. Sokolov, A.P. Andriyчук, M.P. Khazitonova, I.V. Kartashov, P.V. Komarov,  
N.Yu. Sdobnyakov

**Annotation:** In this work the investigation of the structural characteristics of the gold nanoclusters in the melting/crystallization process has been carried out. The possibility of the determination of the phase transition temperature has been shown by the temperature dependence of the mean value of the first coordination number. The process of the forming FCC/HCP structures for gold nanoclusters during melting and crystallization has been described.

**Keywords:** *gold nanoclusters, melting and crystallization, Monte-Carlo method, Gupta potential, first coordination number, local density, FCC structure, HCP structure.*

**FORMATION OF HIGH TRIBOMECHANICAL PROPERTIES FILMS BASED ON  
Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N BY OPTIMIZING THE PULSED MAGNETRON POWER SYSTEMS**

T.O. Soshina

**Abstract:** The effect was investigated of the power pulsed magnetron system on the composition, structure, physico-mechanical and tribological properties of the films on the based on Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. At the optimum value of the power polycrystalline film was produced with a unique set of mechanical and tribological properties.

**Keywords:** *pulsed magnetron sputtering, magnetron power system, the phase composition, the chemical composition, microstructure, mechanical properties, tribological properties.*

**SPECTRUM OF ENERGY OF TETRAHEDRAL CRYSTALS WITH LOCAL DEFECTS.  
COMPARATIVE CALCULATION WITHIN THE FRAMEWORK OF MODELS OF  
ORBITALLY-STOICHIOMETRIC CLUSTER AND OF MOLECULAR CLUSTER WITH  
COMPENSATION OF BROKEN VALENCIES**

A.M. Stebenkov, N.A. Stebenkova

**Abstract:** The spectrum of one-electron states (SOS) of covalent and ionic-covalent crystals ( $C$ ,  $Si$ ,  $Ge$ ,  $BN$ ,  $BP$ ,  $AlN$ ,  $AlP$  and  $GaP$ ) was calculated under the MNDO scheme with a usage of symmetrically extended models of a) an orbital-stoichiometric cluster and b) a molecular cluster with closure of broken valences by hydrogen atoms. The calculations were carried out for ideal crystals as well as those with substitution local defects. It was shown, that both models lead to qualitatively coincident results.

**Keywords:** *spectrum of energy, quantum-chemistry calculation, covalent crystals, local defects in solid body.*

**ANALYSIS OF PROBABLE MECHANISM OF PARTIAL METAL MELT  
STRATIFICATION IN CAPILLARS**

N.P. Ouglev

**Abstract:** Review of experiments on stratification of binary metal melts in capillaries has been performed. Considering old results and new experimental data represented in this paper, conclusion has made that effect of the layering can be explained only with totally new approach to structure and properties of liquid metal melts and/or any liquid in general.

**Keywords:** *stratification, capillaries, sedimentation rate, clusters, liquid melt structure.*

**MECHANISM OF PARTIAL METAL MELT STRATIFICATION IN CAPILLARS**

N.P. Ouglev

**Abstract:** Experimental results of diameter, inclination, angle and length effects on metal melt stratification rate are represented. These relationships determined experimentally were compared with relationships obtained on the basis of simple hydrodynamics expressions. It has been approved that mechanism of the layering is not related with convection inside metal sample. Experimental data and theoretical evaluation show that most adequate explanation of the stratification process can be produced with the assumption of special properties of single-atom surface layer of liquid melt having characteristics of ideal gas in interphase space between capillary inner wall and liquid sample.

**Keywords:** *stratification, capillaries, convection layering, two-dimension flow, two-dimension ideal gas, metal melts.*

**HETERO-GRAPHENE AND HETERO-DIAMOND PHASES SYNTHESIZED IN THE  
B-C-N SYSTEM UNDER PRESSURE**

V.P. Filonenko, I.P. Zibrov, V.A. Sidorov, M.V. Trenihin

**Abstract:** The phases formation in the  $B-C-N$  system at thermobaric treatment of mixtures of carbon nitride or melamine with boron has been studied. It was found that in the pressure range of 4-8 GPa graphite-like particles were formed first. Then their crystal lattice can be transformed into the cubic one. Hetero-graphene and hetero-diamond phases have a basic structure of boron nitride. Around ten percent of carbon atoms are homogeneously distributed in this lattice replacing the boron and nitrogen. The proposed methodology allows the synthesis of nano- and micro-sized particles of BCN phases.

**Keywords:** *High-pressure, hetero-graphene phase, hetero-diamond phase, carbon nitride.*

CALCULATING THE MAGNETIC CONTRIBUTION TO THE HEAT CAPACITY OF THE  
QUASIONEDIMENSIONAL ISING MAGNETICS

E.V. Shabunina, M.E. Shabunin, D.V. Spirin, V.N. Udodov

**Annotation:** Effect of temperature, interactions up to three neighbors and sizes on heat capacity of small magnetic systems within the one-dimensional Ising model by Monte Carlo method was studied.

**Keywords:** *heat capacity, Ising model, one-dimensional chain, magnet, quasionedimensional compounds.*

PHASE COMPOSITION AND GRAIN STRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED  
EUTECTIC ALLOY Sn-32 WEIGHT %Cd

V.G. Shepelevich

**Annotation:** Rapidly solidified eutectic alloy Sn-32 weight %Cd consists of solid tin and cadmium solutions. There is microcrystalline structure with average size of grains less than  $1\mu\text{m}$ . Forming of structure in foils is caused with spinodal decomposition of liquid solution and next crystallization of liquid phases, richen by tin and cadmium.

**Keywords:** *rapidly solidification, tin, cadmium, dispersive particles, foil.*

TWO-LAYER NANOSTRUCTURED  $\text{Al}_2\text{O}_3$  MEMBRANES, SYNTHESIZED BY  
ELECTROCHEMICAL ANODIZATION IN OXALIC ACID ELECTROLYTE

D.L. Shimanovich

**Abstract:** Technological methods for the formation of  $73-216\mu\text{m}$  thick porous two-layer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes with  $\sim 55\text{ nm}$  pores diameters by a two-sided through anodization in oxalic acid electrolyte and subsequent bipolar anodization were designed. High shape stability and crack resistance after high-temperature ( $>500^\circ\text{C}$ ) treatments,  $\sim 20-23\text{ W/m}\cdot\text{K}$  thermal conductivity,  $\sim 7,2-7,4$  relative dielectric constant were obtained.

**Keywords:** *aluminum, electrochemical anodization, porous alumina, barrier layer, bipolar anodization, membrane, nanostructured material.*

STUDY OF THROUGH-THE-THICKNESS NANOPOROUS ALUMINA STRUCTURES  
WITH IMPLANTED ALUMINUM ELEMENTS

D.L. Shimanovich

**Abstract:** Technological features for the formation of  $5-100\mu\text{m}$  thick implanted aluminum elements and free anodic nanoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  structures simultaneously by a two-sided through electrochemical anodization were studied. It was proved that the thickness of the free alumina plate, the distribution and sizes of the interconnection system in its volume were varied by technological conditions.

**Keywords:** *aluminum, electrochemical anodization, nanoporous alumina, barrier layer, two-sided through anodization, bipolar anodization, implanted element, interconnection system.*

## **ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED MATERIALS BASED ON NICKEL**

A.V. Shmigel, P.A. Tichonov, M.Yu. Arsent'ev, A.E. Lapshin

**Annotation:** The report given the results of the preparation of nanoparticles of nickel hydroxide by an electrochemical method, in distilled water and potassium hydroxide, using nickel electrodes. The novelty of the work lies in systematic studying of the preparation process of the preparation of nickel hydroxide nanoparticles by an electrochemical method. The particle size was determined by dynamic light scattering and X-ray diffraction analysis.

**Keywords:** *nanostuctured materials, nanoparticles of nickel hydroxide, electrochemistry.*

## **PREPARATION AND INVESTIGATION OF METALLIC SILVER NANOPARTICLES BY ANODIC OXIDATION**

A.V. Shmigel, P.A. Tichonov, M.Yu. Arsent'ev, I.A. Drozdova

**Abstract:** The article provides the results of the electrochemical preparation of metallic silver nanoparticles. The process was carried out in distilled water using silver electrodes. The laser analyzer determined the size of metallic silver particles as 3-35 nm. Average particle size was obtained with an electron microscope was 10 nm.

**Keywords:** *Nanostuctured materials, silver nanoparticles ,electrochemistry.*

## **CERAMICS BASED ON COPRECIPITATION OF NIOBIUM AND TANTALUM PENTOXIDE: STRUCTURE AND PROPERTIES**

O.B. Shcherbina, V.V. Efremov, M.N. Palatnikov, S.M. Macloboeba

**Abstract:** Using methods of probe microscopy and impedance spectroscopy, the structure, mechanical and electrophysical properties of ceramics on the basis of coprecipitated pentoxide  $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$  were investigated.

**Keywords:** *coprecipitated pentoxide, ceramics, micro- and nanostructures, microhardness, Young's modulus, probe microscopy, impedance spectroscopy, mechanical and electrical properties.*

## **SOME QUESTIONS OF PHYSICS OF STRENGTH OF METAL NANOSTRUCTURES**

V.M. Yurov, V.Ch. Laurinas, S.A. Guchenko

**Annotation:** In the work of the equation is obtained that relates the limit of fluidity of a crystal with its limit of elasticity. The equation is analogous to the known equations of the Hall-Petch. It is shown that, beginning with the critical size of nanocrystal, increase its hardness is replaced by the opposite effect. For a number of metals are given the value of the critical size of nanocrystal.

**Keywords:** *strength, nanostructure, yield strength, tensile elasticity, dimensional effect, thermodynamics.*

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Александров Валерий Дмитриевич	<i>д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>
Александрова Ольга Валерьевна	<i>к.ф.-м.н., ассистент кафедры высшей и прикладной математики и информатики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>
Альдигауи Хайдар Али Раи	<i>магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Андрійчук Анна Павловна	<i>студент специализации кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Анохин Евгений Олегович	<i>студент 2 курса факультета наук о материалах ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова»</i>
Антонов Александр Сергеевич	<i>аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Арефьева Людмила Павловна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры технологии наноматериалов ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»</i>
Арсентьев Максим Юрьевич	<i>к.х.н., н.с. лаборатории исследования наноструктур ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>
Бабич Евгения Александровна	<i>лаборант ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»</i>
Базулев Анатолий Николаевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», член редакционной коллегии сборника</i>
Байдышев Виктор Сергеевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики и информационных технологий в образовании ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»</i>
Бжихатлов Кантемир Чамалович	<i>аспирант кафедры физических основ микро- и наноэлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>
Брылкин Юрий Владимирович	<i>аспирант кафедры начертательной геометрии и черчения ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет леса»</i>
Будовских Евгений Александрович	<i>д.т.н., профессор, кафедры физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»</i>
Васильев Александр Витальевич	<i>к.х.н., ассистент факультета наук о материалах ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова»</i>
Васильев Сергей Александрович	<i>студент 4 курса кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Вилейшикова Елена Владимировна	<i>студент 3 курса кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Воронова Елена Александровна	<i>магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Воропай Евгений Семенович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Газенаур Екатерина Геннадьевна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»</i>
Гафнер Юрий Яковлевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», член редакционной коллегии сборника</i>

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Гребенников Александр Иванович	<i>Заведующий лабораторией технологии материалов и покрытий кафедры материаловедения, технологии и управления качеством факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»</i>
Гребешков Вадим Вячеславович	<i>аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Грибанов Евгений Николаевич	<i>к.х.н. доцент кафедры химии ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»</i>
Гринюк Виктор Николаевич	<i>к.ф.-м.н., н.с. СКГМИ ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»</i>
Громов Виктор Евгеньевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»</i>
Гудиева Ольга Викторовна	<i>ассистент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»</i>
Гученко Сергей Алексеевич	<i>магистр, м.н.с. научно-исследовательского центра Карагандинского государственного университета им. академика Е.А. Букетова</i>
Давыдова Ирина Михайловна	<i>ведущий инженер отдела электронных свойств металлов Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины</i>
Дроздова Ирина Аркадьевна	<i>д.х.н., н.с. ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН»</i>
Елисеев Артем Анатольевич	<i>магистр 2 года обучения факультета наук о материалах ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова»</i>
Ефремов Вадим Викторович	<i>к.т.н., н.с. лаборатории материалов электронной техники ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Журавлева Мария Андреевна	<i>лаборант ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»</i>
Зайнитдинова Резеда Маратовна	<i>аспирант кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»</i>
Загогин Анатолий Павлович	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Зарипова Лейсан Рауфовна	<i>магистр кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»</i>
Зибров Игорь Петрович	<i>к.т.н., заведующий лабораторией ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»</i>
Зыков Тимур Юрьевич	<i>м.н.с. кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Зув Михаил Георгиевич	<i>д.х.н, профессор, г.н.с. ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»</i>
Иванов Валерий Иванович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой «Теоретическая механика» ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>
Иванов Юрий Федорович	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», в.н.с. лаборатории плазменной эмиссионной электроники ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН</i>
Иванова Галина Дмитриевна	<i>преподаватель кафедры «Теоретическая механика» ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>
Ильвес Владислав Генрихович	<i>к.т.н., н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Ильющенко Александр Федорович	<i>д.т.н., профессор, генеральный директор объединения ГНУ «Институт порошковой металлургии»</i>
Кармоков Ахмед Мацевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой материалов и компонентов твердотельной электроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Карташов Иван Васильевич	<i>студент специализации кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Кишტიкова Елена Владимировна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физических основ микро- и нанoeлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>
Клопотов Анатолий Анатольевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой общего материаловедения и технологии композиционных материалов механико-технологического факультета ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»</i>
Кнестяпин Евгений Александрович	<i>аспирант ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»</i>
Колосов Андрей Юрьевич	<i>аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Комаров Павел Вячеславович	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», член редакционной коллегии сборника</i>
Комяк Анатолий Иванович	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Костишин Владимир Григорьевич	<i>д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Крашенинин Виктор Иванович	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры химии твердого тела химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»</i>
Крутогин Дмитрий Григорьевич	<i>к.т.н., профессор кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Кузьмина Лариса Владимировна	<i>д.ф.-м.н., доцент кафедры химии твердого тела химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»</i>
Кусов Андрей Леонидович	<i>инженер 1-ой категории ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»</i>
Кутилин Павел Сергеевич	<i>магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Лапшин Андрей Евгеньевич	<i>д.х.н., заместитель директора по научной работе ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>
Лауринас Витаутас Чесловасович	<i>к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой «Нанотехнологии и приборостроение» Карагандинского государственного университета им. академика Е.А. Букетова</i>
Ливашвили Абрам Ильич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры «Высшая математика» ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»</i>
Линников Олег Дмитриевич	<i>д.х.н., в.н.с. ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»</i>
Лэ Тхи Ким Ань	<i>магистр кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Магомедов Махач Насрутдинович	<i>д.ф.-м.н., г.н.с. ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН»</i>
Макарова Ольга Викторовна	<i>к.т.н., с.н.с. ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Мамцев Денис Игоревич	<i>аспирант ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Маркарян Эльвира Сергеевна	<i>аспирант кафедры общей физики физического факультета ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»</i>
Марков Олег Иванович	<i>д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»</i>

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Маслобоева Софья Михайловна	<i>к.т.н., доцент, с.н.с. ФГБОУ «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Массалимов Исмаил Александрович	<i>д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»</i>
Мельник Татьяна Николаевна	<i>к.ф.-м.н., с.н.с. отдела электронных свойств металлов Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины</i>
Михайлов Александр Сергеевич	<i>магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Михайлова Ольга Владимировна	<i>магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Могучева Анна Алексеевна	<i>к.т.н., с.н.с. ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»</i>
Молоканов Олег Артемович	<i>к.т.н., доцент кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>
Морченко Александр Тимофеевич	<i>старший преподаватель кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Мурзакаев Айдар Марксович	<i>к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Мустафин Ахат Газизьянович	<i>д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии и химической экологии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»</i>
Мясниченко Владимир Сергеевич	<i>аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», программист ФГБУН «Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН»</i>
Нилов Дмитрий Юрьевич	<i>аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Новожилов Николай Владимирович	<i>аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Обиес Орас Джасим Обиес	<i>магистр кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Олесюк Ольга Васильевна	<i>доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»</i>
Палатников Михаил Николаевич	<i>д.т.н., с.н.с., заведующий лабораторией материалов электронной техники, сектором твердотельных материалов акусто- и оптоэлектроники ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Панина Лариса Владимировна	<i>к.ф.-м.н., профессор кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Панькин Николай Александрович	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела института физики и химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»</i>
Патапович Мария Петровна	<i>аспирант 4 года кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета</i>
Пахомов Павел Михайлович	<i>д.х.н., профессор кафедры физической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Петрик Галина Георгиевна	<i>к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории теплофизики геотермальных систем ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН»</i>
Петрикова Елизавета Алексеевна	<i>аспирант, инженер лаборатории плазменной эмиссионной электроники ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН»</i>

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Пилипосян Рубен Давидович	<i>студент магистратуры кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Покинтелица Елена Анатольевна	<i>аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>
Проценко Станислав Викторович	<i>Студент 5 курса кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Рехвиашвили Серго Шотович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий отделом теоретической и математической физики ФГБУН «НИИ Прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН»</i>
Родина Ирина Васильевна	<i>н.с. ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»</i>
Романов Денис Анатольевич	<i>к.т.н., старший преподаватель кафедры физики ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»</i>
Рудёнок Александр Анатольевич	<i>студент магистратуры кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Самсонов Владимир Михайлович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», главный редактор сборника</i>
Сдобняков Николай Юрьевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», заместитель главного редактора</i>
Семашко Владислав Викторович	<i>аспирант кафедры технологии металлов УО «Белорусский государственный аграрный технический университет», м.н.с. ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством»</i>
Сергеев Игорь Николаевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физических основ микро- и нанoeлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>
Сидоров Владимир Александрович	<i>к.ф.-м.н., в.н.с. ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»</i>
Сидоров Николай Васильевич	<i>д.ф.-м.н., в.н.с., заведующий сектором ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Симаков Вячеслав Владимирович	<i>д.т.н., доцент, заведующий кафедрой материаловедения, технологии и управления качеством факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского».</i>
Синёв Илья Владимирович	<i>ассистент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»</i>
Смирнов Андрей Владимирович	<i>аспирант кафедры материаловедения, технологии и управления качеством факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»</i>
Смоляков Владимир Михайлович	<i>д.х.н., профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Соковнин Сергей Юрьевич	<i>д.т.н, профессор, с.н.с., руководитель группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Созаев Виктор Адыгеевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)», член редакционной коллегии сборника</i>

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Соколов Денис Николаевич	аспирант кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», технический редактор сборника
Сошина Татьяна Олеговна	заведующая лабораторией металлургии кафедры технических дисциплин Лысьвенского филиала ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»
Спирин Дмитрий Владимирович	доцент кафедры теоретической физики и информационных технологий в образовании института естественных наук и математики ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Стебеньков Артем Михайлович	к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры «Физика» ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»
Стебенькова Наталья Алексеевна	к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры «Экспериментальная физика» ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»
Сугатов Егор Вячеславович	аспирант кафедры химии твердого тела химического факультета ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
Судник Лариса Владимировна	д.т.н., заместитель директора ГНУ «Институт порошковой металлургии», директор ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством»
Тересов Антон Дмитриевич	м.н.с. ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН»
Тихонов Петр Алексеевич	д.х.н., советник лаборатории исследования наноструктур ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»
Тренихин Михаил Викторович	к.х.н., с.н.с. ФГБУН «Институт проблем переработки углеводов СО РАН»
Трусов Лев Артемович	к.х.н., м.н.с. факультета наук о материалах ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им М.В.Ломоносова»
Тютюнник Александр Петрович	к.х.н., в.н.с. ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»
Удодов Владимир Николаевич	д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и информационных технологий в образовании института естественных наук и математики ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
Углев Николай Павлович	к.х.н., доцент кафедры «Химические технологии» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», научный руководитель ООО «Кооперативный центр НИОКР «Матрица»
Умрейко Дмитрий Степанович	д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Умрейко Сергей Дмитриевич	с.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Фадаиян Ахмад Реза	аспирант 4 года кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета
Филоненко Владимир Павлович	к.т.н., с.н.с. ФГБУН «Институт физики высоких давлений РАН»
Харитоновна Маргарита Андреевна	студент специализации кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»
Хе Владимир Канчерович	магистр физики, преподаватель кафедры «Физика» ГОУ ВПО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»
Хижняк Светлана Дмитриевна	к.х.н., заведующая лабораторией ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»
Хлебников Николай Александрович	к.х.н., н.с. ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»
Хрипунов Юрий Вадимович	к.ф.-м.н., доцент кафедры физики физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

Хусаинов Азат Наилевич	<i>м.н.с. ГУ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством» АН Республики Башкортостан</i>
Чепкасов Илья Васильевич	<i>аспирант ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»</i>
Чинь Нгок Хоанг	<i>аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Читанов Денис Николаевич	<i>заведующий лабораторией кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Шабунин Михаил Евгеньевич	<i>магистр кафедры теоретической физики и информационных технологий в образовании института естественных наук и математики ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»</i>
Шабунина Евгения Валерьевна	<i>аспирант кафедры теоретической физики и информационных технологий в образовании института естественных наук и математики ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»</i>
Шебзухова Ирина Гусейновна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного вещества ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»</i>
Шевченко Владимир Григорьевич	<i>д.х.н., заведующий лабораторией ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»</i>
Шепелевич Василий Григорьевич	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Шиманович Дмитрий Леонидович	<i>н.с. кафедры микро- и наноэлектроники факультета радиотехники и электроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники</i>
Шмигель Анастасия Владимировна	<i>аспирант лаборатории исследования наноструктур ФГБУН «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН»</i>
Щербина Ольга Борисовна	<i>к.т.н., н.с. ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Шомахов Замир Валериевич	<i>к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры материалов и компонентов твердотельной электроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»</i>
Юданов Николай Анатольевич	<i>аспирант кафедры технологии материалов электроники ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»</i>
Юров Виктор Михайлович	<i>к.ф.-м.н., доцент, директор научно-исследовательского центра Карагандинского государственного университета им. академика Е.А. Букетова</i>
Юрченко Владимир Михайлович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий отделом электронных свойств металлов Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины</i>

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
<hr/>	
<i>Александров В.Д., Покинтелица Е.А.</i> Схема кластеризации и неравновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа	4
<hr/>	
<i>Александрова О.В.</i> Термодинамический анализ влияния вакансий на межфазную поверхностную энергию и энтальпию кристаллизации при образовании зародыша кристалла из жидкой фазы	10
<hr/>	
<i>Антонов А.С., Зыков Т.Ю., Воронова Е.А., Сдобняков Н.Ю., Кутилин П.С., Михайлов А.С., Михайлова О.В.</i> Получение 3-D изображений нанопокрyтия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик	14
<hr/>	
<i>Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г.</i> Температурный вклад в межфазную энергию на границе контакта низкоразмерных металлических систем с различными средами	20
<hr/>	
<i>Бабич Е.А., Журавлева М.А., Могучева А.А.</i> Способ получения тонкой проволоки из алюминиевого сплава $Al-14\%Cu-7\%Ce$	29
<hr/>	
<i>Брылкин Ю.В., Кусов А.Л.</i> Соотношение фрактальной размерности и различной шероховатости для образцов меди	33
<hr/>	
<i>Васильев А.В., Елисеев А.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А.</i> Оценка туннельного магнитосопротивления в композитах манганит - ПММА	39
<hr/>	
<i>Васильев С.А., Обиес О.Д.О., Самсонов В.М.</i> Нахождение термодинамических характеристик металлических нанокластеров по результатам их молекулярно-динамического моделирования	46
<hr/>	
<i>Гафнер Ю.Я., Чепкасов И.В.</i> Роль межфазных границ при расчете теплоемкости кластеров меди синтезированных из газовой фазы	52
<hr/>	
<i>Гафнер Ю.Я., Байдышев В.С.</i> Влияние разупорядоченности на структуру малых кластеров алюминия в процессе термической обработки	60
<hr/>	
<i>Гребешков В.В., Смоляков В.М.</i> Количественные корреляции «структура алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$ – теплота испарения»	67
<hr/>	
<i>Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В.</i> Квантово-химическое моделирование гидрированных кластеров висмута	73
<hr/>	
<i>Гринюк В.Н., Гудиева О.В., Созаев В.А.</i> О вкладе истинно вторичных электронов в формирование изображений в ЭОП-устройствах	79
<hr/>	
<i>Давыдова И.М., Мельник Т.Н., Юрченко В.М.</i> Асимметричная сегрегация примеси в многослойных пленках	84
<hr/>	
<i>Зажогин А.П., Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Умрейко С.Д.</i> Синтез нанокластеров оксидов урана на поверхности оксидированного алюминия	92

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

<i>Зайнитдинова Р.М., Хусаинов А.Н., Зарипова Л.Р., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.</i> Биологическая активность наночастиц серы, полученных из водных растворов полисульфидов	98
<i>Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г.</i> Наноломинофоры на основе силикатов РЗЭ	104
<i>Иванов В.И., Иванова Г.Д., Хе В.К.</i> Влияние термодиффузии на термолинзовый отклик в жидкофазной дисперсной среде	112
<i>Иванов В.И., Ливашвили А.И.</i> Эффект Дюфура в дисперсной жидкофазной среде в поле гауссова пучка	116
<i>Кармоков А.М., Шомахов З.В., Молоканов О.А.</i> Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов	120
<i>Киштикova Е.В., Рехвиашвили С.Ш.</i> Поверхностное натяжение цилиндрической поверхности	124
<i>Кнестяпин Е.А., Петрикова Е.А., Иванов Ю.Ф., Клопотов А.А.</i> Высокоинтенсивные методы формирования МАХ -фаз в сплавах на основе алюминия и титана	129
<i>Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Новожилов Н.В., Базулев А.Н., Соколов Д.Н.</i> Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы	134
<i>Комаров П.В., Пахомов П.М., Хижняк С.Д.</i> Исследование нитеобразных агрегатов формируемых молекулами меркаптида серебра методом ланжевенновской динамики	146
<i>Кузьмина Л.В., Газенаур Е.Г., Крашенинин В.И., Сугатов Е.В.</i> Вакансионный кластер в нитевидных кристаллах азида серебра	157
<i>Линников О.Д., Мурзакаев А.М., Родина И.В., Тютюнник А.П., Мамцев Д.И., Хлебников Н.А., Шевченко В.Г.</i> Строение и морфология наночастиц магнетита ( $Fe_3O_4$ ) при сорбции шестивалентного хрома из водного раствора	161
<i>Магомедов М.Н.</i> О размерных зависимостях параметров фазового перехода кристалл-жидкость	169
<i>Маркарян Э.С.</i> Кинетика электрохимического окисления алюминия в серном электролите	176
<i>Морченко А.Т., Панина Л.В.</i> К анализу построения датчика магнитного поля на основе недиагонального магнитоимпеданса	180
<i>Мясниченко В.С.</i> Эволюционный поиск оптимальных структур малых кластеров золото-серебро в рамках приближения сильной связи	187
<i>Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.</i> Количественные корреляции «структура Алленов $C_3H_4 - C_{10}H_{18}$ – теплота испарения»	194
<i>Палатников М.Н., Ефремов В.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В.</i> Сравнительные исследования твердого раствора $Li_{0,125}Na_{0,875}NbO_3$ , синтезированного при атмосферном и высоком давлении	200

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

<i>Панина Л.В., Юданов Н.А., Морченко А.Т., Костишин В.Г., Крутогин Д.Г., Рудёнок А.А.</i> Использование явления недиагонального магнитоимпеданса для построения датчиков слабых магнитных полей и токов	210
<i>Панина Л.В., Морченко А.Т., Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Пилипосян Р.Д.</i> Применение метода эффективного импеданса в <i>in situ</i> эллипсометрическом анализе магнитных пленок	219
<i>Панькин Н.А.</i> Структура малых кластеров титана $Ti_N$ ( $N = 2 \div 15$ )	231
<i>Патапович М.П., Чинь Н.Х., Лэ Тхи Ким Ань, Зажогин А.П.</i> Синтез нанокластеров оксидов цинка легированных медью из ортофосфатных солей в пористых образцах при лазерной абляции	239
<i>Петрик Г.Г.</i> Адекватный потенциал на основе молекулярной информации – выбор и апробирование	245
<i>Проценко С.В., Али Раи А.Х., Фадаиян А.Р., Воронай Е.С., Зажогин А.П.</i> Исследования процессов образования радикалов $AlN$ и $AlO$ в плазме от расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов при воздействии их на оксидированный алюминий	261
<i>Романов Д.А., Олесюк О.В., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д.</i> Структура композиционных покрытий из несмешивающихся компонентов системы $Cu - Mo$ , полученных электровзрывным напылением и последующей электронно-пучковой обработкой	267
<i>Семашко В.В., Судник Л.В., Ильющенко А.Ф.</i> Применение энергии взрыва для упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин	274
<i>Сергеев И.Н., Бжыхатлов К.Ч.</i> Движущие силы поверхностной сегрегации в сплавах $Cu - Ge$ и $Cu - Mn$	282
<i>Сергеев И.Н., Бжыхатлов К.Ч.</i> Оценка поверхностного натяжения твердых растворов $Cu - 2$ ат. % $Ge$ и $Cu - 4$ ат. % $Mn$ на основе данных оже-электронной спектроскопии	290
<i>Смирнов А.В., Гребенников А.И., Синёв И.В., Симаков В.В.</i> Влияние термоциклирования на воспроизводимость температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок $SnO_2$	296
<i>Соколов Д.Н., Андрийчук А.П., Харитонова М.А., Карташов И.В., Комаров П.В., Сдобняков Н.Ю.</i> Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта	301
<i>Сошина Т.О.</i> Формирование комплекса высоких трибомеханических свойств пленок на основе $Ti_{1-x}Al_xN$ путем оптимизации мощности импульсной магнетронной системы	317
<i>Стебеньков А.М., Стебенькова Н.А.</i> Энергетический спектр тетраэдрических кристаллов с локальными дефектами. Сравнительный расчёт в рамках моделей орбитально-стехиометрического кластера и молекулярного кластера с компенсацией оборванных валентностей	325

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,  
наноструктур и наноматериалов**

---

<i>Углев Н.П.</i> Анализ возможных механизмов частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах	333
<i>Н.П. Углев</i> Механизм частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах	343
<i>Филоненко В.П., Зибров И.П., Сидоров В.А., Тренихин М.В.</i> Гетеро-графеновая и гетеро-алмазная фазы, синтезированные в системе $B-C-N$ под давлением	353
<i>Шабунина Е.В., Шабунин М.Е., Спирин Д.В., Удодов В.Н.</i> Расчет магнитного вклада в теплоемкость квазиодномерных изнговских магнетиков	362
<i>Шепелевич В.Г.</i> Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевшего эвтектического сплава $Sn-32 \text{ мас. \%Cd}$	370
<i>Шиманович Д.Л.</i> Двухслойные наноструктурированные $Al_2O_3$ мембраны, синтезированные электрохимическим анодированием в щавелевокислом электролите	376
<i>Шиманович Д.Л.</i> Исследование сквозных нанопористых алюмооксидных структур с имплантированными алюминиевыми элементами	381
<i>Шмигель А.В., Тихонов П.А., Арсентьев М.Ю., Лапиин А.Е.</i> Электрохимическое получение наноструктурированных материалов на основе никеля	385
<i>Шмигель А.В., Тихонов П.А., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А.</i> Получение и исследование наночастиц металлического серебра методом анодного окисления	390
<i>Щербина О.Б., Ефремов В.В., Палатников М.Н., Маслбоева С.М.</i> Керамика на основе соосажденных пентаоксидов ниобия и тантала: структура и свойства	397
<i>Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А.</i> Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур	408
Аннотации статей на английском языке	413
Информация об авторах	427
Благодарность	439

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**

---

## БЛАГОДАРНОСТЬ

---

Редакционная коллегия выражает благодарность за участие в подготовке юбилейного – пятого выпуска Межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов»:

❖ Исаеву Антону Владимировичу – начальнику управления информационных ресурсов и технологий администрации города Твери;

❖ Антонову Александру Сергеевичу – аспиранту кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» (научный руководитель – Сдобняков Н.Ю.);

❖ Колосову Андрею Юрьевичу – аспиранту кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» (научный руководитель – Сдобняков Н.Ю.);

❖ Новожилову Николаю Владимировичу – аспиранту кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет» (научный руководитель – Сдобняков Н.Ю.).

*Проект частично профинансирован за счет средств Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31593-мол-а).*

*Научное издание*

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ**

*(зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011)*

**выпуск 5**

*Печатается с оригиналов авторов*

Технический редактор А.В. Жильцов

Подписано в печать 6.11.2013. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Усл. печ. л. 27,5. Тираж 500 экз. Заказ № 426.

Тверской государственный университет

Редакционно-издательское управление

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.

