

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

**Межвузовский
сборник
научных трудов**

ВЫПУСК 3

ТВЕРЬ 2011

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 3

ТВЕРЬ 2011

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, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

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, 2011. – Вып. 3. –
284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

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 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное издание является третьим выпуском межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Первый выпуск данного издания вышел в свет в 2009 году и был посвящен памяти профессора Л.М. Щербакова (1919-2002), известного специалиста в области физики поверхностей и термодинамики микрогетерогенных систем. Фактически именно последнее научное направление в настоящее время называют нанотермодинамикой.

За сравнительно короткий период сборник получил достаточно широкую известность среди специалистов в области физики и химии межфазных явлений и наносистем. В частности информация о нашем сборнике была размещена на сайте научного нанотехнологического общества (www.nanometer.ru). Авторами статей данного выпуска являются научные работники и преподаватели высших учебных заведений, включая научные институты РАН: Институт физики металлов УрО РАН, Институт электрофизики УрО РАН, Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Институт физики полупроводников СО РАН, Институт машиноведения УрО РАН, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России, Тульский государственный университет, Тверской государственный университет, Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Санкт-Петербургский государственный университет, Московский государственного университета им. М.В. Ломоносова, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Сибирский государственный индустриальный университет, Уральский федеральный университет, Орловский государственный университет, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Алтайский государственный технический университета им. И.И. Полнузова, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики. Еще одна отличительная особенность

данного выпуска – международный состав авторского коллектива: в нем представлены как работы, полученные из ближнего зарубежья (республики Беларусь и Украины): Белорусский государственный университет, Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, так и статья, присланная из Хошиминского государственного педагогического университета (Вьетнам).

Редакционная коллегия исходит из целесообразности широкой тематики сборника и представления в нем как теоретических и экспериментальных работ фундаментального характера, так и результатов прикладных исследований, которые могут найти практическое применение в различных областях нанотехнологии.

Основная тематика научных исследований кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, по инициативе которой было положено начало данному изданию, отвечает развитию теории наносистем и наноструктурных материалов, включая фундаментальные и прикладные аспекты нанотермодинамики, а также компьютерному моделированию свободных нанокластеров, наночастиц в силовом поле твердой поверхности и нанокпозиционных материалов. Вместе с тем, достаточно очевидно, что нанонаука возникла и развивалась на базе таких традиционных научных направлений, как физика поверхностей, физическая химия межфазных явлений и коллоидная химия. В связи с этим мы считаем необходимым публиковать работы, отвечающие этим базовым направлениям науки, которые в перспективе также могут найти важные и интересные применения в нанонауке и нанотехнологии.

Редакционная коллегия благодарит всех авторов, принявших участие в формировании третьего выпуска межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов» и надеется, что данное издание позволит установить новые контакты между научными коллективами как на территории Российской Федерации, так и за рубежом.

Редакционная коллегия

УДК 541.64:542.62:546.23

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ ПО КРИВЫМ ОХЛАЖДЕНИЯ

В.Д. Александров, В.В. Дремов, В.А. Постников, Н.В. Щebetовская
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
86123, Украина, Донецкая обл., Макеевка, Державина, 2
schebetovskaja.n@mail.ru

Аннотация: Разработана методика расчета параметров зародышеобразования и массовой кристаллизации расплавов (степень кристалличности, теплота коагуляции зародышей, критические размеры зародышей кристаллов и др.) по кривым охлаждения.

Ключевые слова: кристаллизация, зародышеобразование, кривые охлаждения, параметры зародышеобразования.

Движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса $\Delta G = G_L - G_S$ между жидкой (L) и твердой (S) фазами [1], являющаяся функцией от переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T$ ($T < T_L$), где T_L - температура плавления. Для использования энергии Гиббса при расчете параметров кристаллизации важно установить, на каком этапе она зависит от переохлаждения, учитывая, что массовая кристаллизация включает в себя стадии первичного и вторичного зародышеобразования, роста кристаллитов, коагуляционные процессы с участием молекул, кластеров, зародышей, слияния зёрен.

На рис. 1 приведены наиболее характерные схематические термограммы охлаждения индивидуальных веществ (химических элементов и соединений), отображающие различные экзотермические этапы кристаллизации [2].

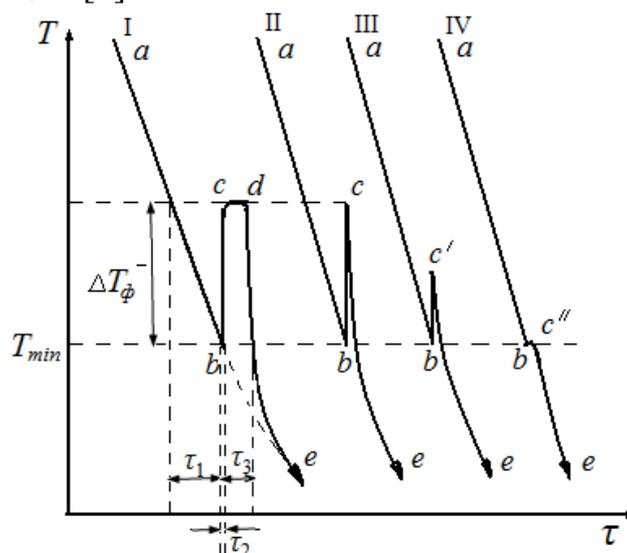


Рис. 1. Схематические термограммы охлаждения расплавов индивидуальных веществ с переохлаждением. С увеличением скорости охлаждения либо с уменьшением массы образцов вид термограмм изменяется по схеме $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV$

На термограмме I выделены три участка по времени τ_1 , τ_2 и τ_3 , характеризующие различные этапы общей кристаллизации. Первый – это пребывание расплава в переохлажденном состоянии ниже температуры плавления T_L до некоторой температуры $T_{\min} < T_L$ за инкубационный период τ_1 . Второй – это резкий подъём температуры от T_{\min} до T_L по пути bc за время τ_2 . Третий – наличие горизонтального плато cd затвердевания за время τ_3 . Таким образом, общее время кристаллизации τ равно $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. После завершения этого процесса в точке d затвердевший образец быстро охлаждается по линии de , догоняя температуру охлаждающей печи, о чем свидетельствует пересечение пунктирной линии ae с линией de .

Наиболее приемлемой моделью, объясняющей последовательные этапы кристаллизации расплава, является так называемая кластерно-коагуляционная теория [3]. Согласно этой модели при охлаждении ниже T_L в переохлажденном расплаве формируются кристаллоподобные кластеры и зародыши. За время τ_1 во всем объеме расплава V (массой m) идет процесс накопления подобных частиц. В реальном метастабильном расплаве распределение этих частиц неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом V_x (массой m_x) концентрация кластеров – зародышей достигает критического значения $\eta_k = V_x/V = m_x/m$. Близость этих частиц способствует их коагуляции за время τ_2 с образованием первичной твердой массы m_x .

Судя по термограммам I, II, III на рис. 1 за время τ_2 кристаллизация на начальном этапе носит неравновесно-взрывной (адиабатный) характер. При объединении кристаллоподобных кластеров выделяется скрытая теплота $Q_1 = \Delta H m_x$, которая приводит к прогреву всего образца от температуры T_{\min} до T_L , на что затрачивается теплота $Q_2 = c_p m \Delta T_{\phi}^-$. Поскольку $\tau_2 \gg \tau_1, \tau_3, \tau$, таким образом теплотерями на втором этапе можно пренебречь. Тогда из уравнения теплового баланса $Q_1 \approx Q_2$ можно рассчитать долю η_k первоначально закристаллизованной части образца

$$\eta_k = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p \Delta T_{\phi}^-}{\Delta H}, \quad (1)$$

где c_p – удельная теплоемкость, ΔH – удельная теплота плавления.

На последнем этапе за время τ_3 затвердевает оставшаяся часть $m' = m - m_x$ (или $1 - \eta_k$) расплава. При этом длина плато cd зависит от массы m' . Затвердевание за время τ_3 происходит как бы на собственных затравках, сформировавшихся за время τ_1 и τ_2 , и носит изотермический

характер при T_L . На данном этапе за время τ_3 выделяется теплота фазового перехода $(m - m_x)\Delta H$ и одновременно отводится такое же количество теплоты в окружающую среду.

По термограмме I можно вычислить не только относительную критическую концентрацию кристаллических зародышей в части образца объёмом V_x , но и относительную концентрацию зародышей η во всем объёме V по времени инкубационного периода τ_1 и общего времени затвердевания τ : $\eta'_k = \tau_1/\tau$ на момент начала кристаллизации. Как видно из термограммы I, роль переохлаждения сводится лишь к начальному этапу зарождения кристаллов, а последующая массовая кристаллизация от первичного переохлаждения фактически не зависит. В литературе [2] иногда принято считать, что кристаллизация начинается от одного первого зародыша. Расчеты показывают, что теплота, выделяющаяся при кристаллизации одного, пусть условно самого большого зародыша размером 1 мкм способна прогреть весь массив, например, 1 г вещества всего на $\sim 10^{-10}$ градуса, но никак не на десятки для подъёма температуры от T_{\min} до T_L . Эксперименты [3] свидетельствуют, что массивные (до нескольких грамм) вещества, охлаждаемые с нормальными скоростями от 0,001 до 0,5 К/с на начальном этапе переохлаждаются на ~ 10 -30 градусов. Расчеты по формуле (1) показывают, что доля первоначально закристаллизованного объёма расплава составляет несколько процентов от общего объёма вещества. Это видно из Таблицы, где даны значения η_k для индивидуальных веществ при одинаковом переохлаждении $\Delta T^- = 20^\circ$.

Очевидно, что изменение энергии Гиббса для кристаллизации, соответствующей термограмме I, должна состоять из трех частей, характеризующих последовательные этапы кристаллизации, $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$ на участках от T_L до $T_{\min}(\Delta G_1)$, от T_{\min} до $T_L(\Delta G_2)$ и при $T_L(\Delta G_3)$ и лишь первая часть ΔG_1 зависит в явном виде от переохлаждения $\Delta G_1 = f(\Delta T^-)$. Она и используется для термодинамического анализа образования кристаллических зародышей критических размеров, устойчивых для дальнейшего роста.

С уменьшением массы вещества или увеличением скорости охлаждения длина плато плавления cd на термограмме сокращается и в предельном случае она становится равной нулю (термограмма II). Путь охлаждения здесь проходит через точки $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow e$. Данный пример соответствует «мгновенному» затвердеванию всего объёма, а тепловыделение достаточно для прогрева всего образца от T_{\min} до T_L , т.е. на величину переохлаждения ΔT^- .

Из выражения (1) можно рассчитать возможные прогревы ΔT^+ вещества относительно температуры плавления T_L за счет теплоты коагуляции в зависимости от величины η_k (без учета теплоотвода). Заменив ΔT^- на величину прогрева ΔT_{\max}^+ относительно температуры T_{\min} при данном значении η_k , получим $\Delta T_{\max}^+ = \Delta H \cdot \eta_k / c_p$. Если же прогрев будет выше температуры плавления T_L , то за вычетом физического переохлаждения ΔT_{ϕ}^- можно найти прогревы ΔT^+ относительно T_L

$$\Delta T^+ = \frac{\Delta H \eta_k}{c_p} - \Delta T_{\phi}^- \quad (2)$$

Если при взрывной кристаллизации затвердевает весь образец, то $\eta_k = 1$. Тогда из выражения (2) получим

$$\Delta T^+ = \frac{\Delta H}{c_p} - \Delta T_{\phi}^- \quad (3)$$

Таблица 1. Справочные [3-4] и расчетные характеристики кристаллизации индивидуальных веществ

Вещество	T_L, K	ΔH , кДж/кг	ρ_s , г/см ³	ρ_L , г/см ³	$\Delta\rho$, г/см ³	α , 10 ⁻²
<i>Ni</i>	1728,0	302,0	8,1	7,9	0,25	3,09
<i>Cu</i>	1357,0	239,0	8,2	8,0	0,22	2,64
<i>Ag</i>	1235,0	104,6	9,9	9,9	0,36	3,80
<i>Hg</i>	234,3	11,7	14,2	13,9	0,34	2,37
<i>Ga</i>	302,9	80,2	5,9	6,1	0,20	3,30
<i>Ge</i>	1210,4	308,0	5,8	5,5	0,31	5,34
<i>Sn</i>	505,1	59,6	7,8	7,0	0,21	2,80
<i>Pb</i>	600,6	23,4	11,5	10,7	0,37	3,30
<i>Sb</i>	903,9	162,4	6,2	6,5	0,10	1,40
<i>Bi</i>	544,6	54,7	10,7	9,8	0,32	3,20
Вещество	$c_{p \text{ тв}}$, Дж/кг·К	$c_{p \text{ ж}}$, Дж/кг·К	ΔT_{\max}^+ , К	η_k	Q , кДж	Q_3 , кДж
<i>Ni</i>	625,0	735,0	483,0	0,05	1775	1702
<i>Cu</i>	525,2	513,9	455,0	0,04	1669	1118
<i>Ag</i>	297,0	310,2	352,0	0,06	546	515
<i>Hg</i>	142,0	141,1	82,0	0,24	58	44
<i>Ga</i>	411,3	409,9	195,0	0,1	400	359
<i>Ge</i>	481,7	509,6	667,0	0,03	1700	1650
<i>Sn</i>	262,5	247,8	228,0	0,08	283	258
<i>Pb</i>	142,4	146,4	164,0	0,125	120	105
<i>Sb</i>	240,1	274,7	677,0	0,03	930	902
<i>Bi</i>	146,0	146,2	382,0	0,05	279	265

В Таблице 1 приведены расчеты по формуле (3) возможных прогревов ΔT^+ относительно T_L и количество теплоты Q ($Q = \Delta T_{\max}^+ mc_p$), выделяющееся при коагуляции за время τ_2 при взрывной кристаллизации всего объёма расплава ($\eta_k = 1$) без учета теплопотерь в окружающую среду для индивидуальных веществ. В расчетах использованы средние переохлаждения $\Delta T^- = 20^\circ$ для образцов массой 5 г. Полученные данные говорят о достаточно больших величинах ΔT^+ , далёких от экспериментально наблюдаемых и свидетельствующих о значительных количествах теплоты, отводимых от образца за счет теплопроводности и теплоизлучения.

Уравнение теплового баланса при $\eta_k = 1$ с учетом Q_3 можно представить в виде $\Delta Hm = c_p m \Delta T_\phi^- + Q_3$, откуда следует, что

$$Q_3 = m(\Delta H - c_p \Delta T_\phi^-). \quad (4)$$

Величину Q_3 можно вычислить из термограмм плавкости типа II при известных значениях ΔT_ϕ^- . Для термограммы типа III вместо ΔT_ϕ^- следует, очевидно, использовать видимое переохлаждение ΔT_e^- , а для термограммы IV $\Delta T_e^- = 0$, следовательно $Q_3 = \Delta Hm$. Значения расчетных величин Q_3 для разных веществ при $\Delta T^- = 20^\circ$ также сведены в Таблице 1.

При дальнейшем уменьшении массы и увеличении скорости охлаждения фиксируется термограмма типа III, когда подъём температуры от T_{\min} происходит не до T_L , а до некоторой промежуточной между T_L и T_{\min} температуры T_x : $T_{\min} < T_x < T_L$. В данном случае имеют место несколько разновидностей переохлаждения: физическое $\Delta T_\phi^- = T_L - T_{\min}$, видимое $\Delta T_e^- = T_x - T_{\min}$ и фиктивное $\Delta T_x^- = T_L - T_x$. Очевидно, что $\Delta T_\phi^- = \Delta T_e^- + \Delta T_x^-$.

Одним из самых значимых параметров при кристаллизации является удельный объём, который претерпевает быстрое изменение на величину $\Delta V = |V_L - V_S|$. Если фазовый переход происходит равновесно при температуре T_L , то и объём меняется при этой температуре. Но мы видели, что если кристаллизация взрывная, то она может происходить и на линии подъёма температуры от точки b до точки c частично, как показано на термограмме 2, или полностью в соответствии с термограммами 3-4. В данном случае мгновенная перестройка из одной упаковки (в жидкости) к другой (в кристаллическом состоянии) при T_L вряд ли возможна. В динамике такой процесс должен начинаться раньше, т.е. при определённом переохлаждении ΔT^- . Это подтверждается многочисленными предпереходными явлениями [5] при переходе от одной фазы к другой. В данном случае можно увязать изменение, например, химического потенциала $\Delta\mu = \Delta H_{SL} \Delta T_\phi^- / T_L$ через переохлаждение с изменением объёма

(или плотности фаз). Для этого воспользуемся выражением для $\Delta\mu$, обычно используемом для кристаллизации из растворов. Применительно к нашему примеру, когда кристаллизация начинается при температуре T_{\min} и заканчивается при T_L : $\Delta\mu = RT_L \ln n_S - RT_{\min} \ln n_L$, где $R = 8,31$ Дж/(моль·К), n_L , n_S – концентрации молекул в жидкой и твердой фазах. Объединяя оба выражения для $\Delta\mu$, получим

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H_{sl} \Delta T_{\phi}^{-}}{T_L} = R(T_L \ln n_S - T_{\min} \ln n_L). \quad (5)$$

Выразим концентрации молекул в жидком состоянии n_L и в твердом – n_S через соответствующие удельные объёмы V_L , V_S

$$n_L = \frac{N_1}{V_L}, \quad n_S = \frac{N_2}{V_S}$$

и плотности ρ_L , ρ_S соответствующих фаз

$$n_L = \frac{N_1 \cdot \rho_L}{m}, \quad n_S = \frac{N_2 \cdot \rho_S}{m}.$$

Считая число молекул N_1 , перешедших из жидкой фазы в твердую, равным числу молекул N_2 , присоединившихся к твердому телу из расплава ($N_1 = N_2$) при одной и той же массе, концентрации можно заменить на плотности фаз, а выражение (5) записать следующим образом

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H_{sl} \Delta T_{\phi}^{-}}{T_L} = R(T_L \ln \rho_S - T_{\min} \ln \rho_L). \quad (6)$$

Уравнение (6) может быть использовано для определения интервала температур ΔT_{ϕ}^{-} , в пределах которого происходит изменение плотности при переходе от одной фазы к другой. Например, для вида кристаллизации, характерной для термограммы II, т.е. когда кристаллизация начинается при T_{\min} и заканчивается при температуре T_L , из (6) можно найти ΔT_{ϕ}^{-} :

$$\Delta T_{\phi}^{-} = \frac{RT_L^2 \alpha}{M \Delta H_{LS} \pm RT_L \ln \rho_L}, \quad (7)$$

где $\alpha = \Delta\rho/\rho_L$, M – молярная масса, знаки «+» и «-» зависят от изменения плотностей фаз. Множитель M появляется в связи с тем, что при расчетах используются справочные данные [6-7] по ΔH в Дж/кг.

В Таблице 2 даны расчетные значения ΔT_{ϕ}^{-} по формуле (7) для некоторых химических элементов, которые свидетельствуют о небольших интервалах ΔT_{ϕ}^{-} , в пределах которых может происходить изменение плотности. Учитывая, что в этих интервалах переохлаждений формируются кристаллические зародыши, значения ΔT_{ϕ}^{-} можно использовать для расчета их критических размеров l_k .

Для идеальных зародышей кристаллов, например, кубической формы на основании объёмной ΔG_V и поверхностной ΔG_F составляющих энергии Гиббса используют [1,3,5] выражение

$$l_k = \frac{4\sigma_{SL}}{\Delta\mu}, \quad (8)$$

где σ_{SL} – межфазное поверхностное натяжение.

В качестве $\Delta\mu$ подставляют значение $\Delta\mu = \Delta H_{SL} \Delta T^- / T_L$. Тогда

$$l_k = \frac{4\sigma_{SL} T_L}{\Delta H_{SL} \Delta T^- \rho_S}, \quad (9)$$

где $[\Delta H_{SL}]$ – Дж/кг.

Таблица 2. Справочные [4-7] и расчетные характеристики кристаллизации некоторых химических элементов

Вещество	σ_{SL} , кДж/м ²	M , кг/моль	l_k , нм	l'_k , нм	$\Delta T_{лит}^-$, К	ΔT_{ϕ}^- , К
<i>Ni</i>	255,0	58,71	16,68	2,60	319	43,0
<i>Cu</i>	177,0	65,55	18,90	2,10	236	26,0
<i>Ag</i>	126,0	107,87	15,14	2,66	227	40,0
<i>Hg</i>	28,1	200,59	23,00	2,10	77	6,9
<i>Ga</i>	56,0	69,72	31,80	1,90	76	4,5
<i>Ge</i>	181,0	72,59	18,20	1,05	227	19,0
<i>Sn</i>	59,0	118,69	32,80	2,40	118	8,5
<i>Pb</i>	33,3	207,19	14,86	3,90	80	22,0
<i>Sb</i>	101,0	121,75	68,90	2,55	135	5,0
<i>Bi</i>	54,4	208,98	31,40	2,40	90	7,0

Расчетные значения l_k с учетом (7) и (9) для некоторых химических элементов даны в Таблице 2. Для расчетов l_k по (9) и ΔT_{ϕ}^- по (7) использованы справочные данные [4-7]. В классической литературе [4-5] для расчетов величины l_k для индивидуальных веществ обычно пользуются значениями ΔT^- , достигающими сотни градусов (табл. 2). Подобные переохлаждения имеют изолированные микронные капли, охлаждаемые с сверхвысокими скоростями $10^{10} \div 10^{11}$ К/с. Эти объекты являются прерогативой физики малых частиц со своими размерными эффектами. Значительные изменения σ_{SL} , T_L и ΔH_L в зависимости от размеров не могут использоваться для объективной оценки l_k при образовании зародыша кристалла в матрице окружающего его массивного расплава. Для сравнения в Таблице 2 даются и значения l'_k для этих микрообъектов с их «справочными» переохлаждениями. В Таблице 3

приведены те же данные для ряда химических соединений с использованием формулы $l_k'' = 4\sigma_{SL}M/RT_L\Delta\rho$, где $\Delta\rho = \rho_S - \rho_L$.

Таблица 3. Справочные [6-7,9] и расчетные характеристики кристаллизации некоторых химических соединений

Вещество	T_L , К	ΔH_L , кДж/кг	ρ_S , г/см ³	$\Delta\rho$, г/см ³	σ_{SL} , мДж/м ²	M , г/моль	$\Delta T_{\bar{\phi}}$, К	l_k , нм
H_2O	273,0	335,0	0,9	0,10	32,1	18,0	11,5	10,2
C_6H_6	278,6	127,6	0,879	0,11	17,2	78,0	7,0	24,4
$C_{10}H_8$	353,5	146,9	1,168	0,19	12,4	128,0	10,0	10,2
C_6H_5OH	313,5	120,1	1,057	0,11	9,6	94,0	17,0	5,5

Подводя итог сказанному выше о взаимосвязи термодинамических и кинетических параметров зародышеобразования и массовой кристаллизации с разновидностями термограмм плавкости, следует отметить, что без использования термограмм невозможен качественный и количественный анализ процессов, происходящих на той или иной стадии кристаллизации.

Библиографический список:

1. **Фольмер, М.** Кинетика образования новой фазы / пер. с нем. под ред. К.М. Горбуновой и А.А. Чернова. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
2. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 134 с.
3. **Александров, В.Д.** Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава из аморфной среды: дис. ... д-ра химических наук: 02.00.04 / Александров Валерий Дмитриевич. – М.: МИЭТ, 1992. – 299 с.
4. **Холломон, Д.Н.** Успехи физики металлов / Д.Н. Холломон, Д. Торнбалл; под ред. Б. Чалмерса. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1956. Т. 1. – 456 с.
5. **Чалмерс, Б.** Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
6. Свойства элементов. Справочник / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
7. Таблица физических величин. Справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
8. **Зиновьев, В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В.Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.
9. **Уббелоде, А.Р.** Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

УДК 544,723

О РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ УСТРОЙСТВ С НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ

Э.А. Ачеева, В.Н. Гринюк, В.А. Созаев

Северо-Кавказский горно-металлургический институт

362021, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Николаева, 44

sozaeff@mail.ru

Аннотация: В работе показана возможность оптического разрешения электронно-оптических преобразователей путем подбора входной энергии электронов и соответствующей толщине пленки в диапазоне $46 \div 282$ нм.

Ключевые слова: нанотехнологические пленки, электронно-оптический преобразователь, параметр размытия энергии электронов.

В ранее выполненных работах [1-2] широко дискутируется возможность использования тонких и сверхтонких усилительных пленок, наносимых на входные поверхности микроканальных структур в электронно-оптических преобразователях (ЭОП) для улучшения их эксплуатационных параметров. Однако по данным [1] полученным для даже сравнительно тонких алюминиевых пленок толщиной $10-20$ нм существуют отрицательные мнения в вопросах внедрения этих пленок в производство ЭОП в связи с уменьшением качества разрешения оптического изображения при выпуске серийных устройств с обычно используемым значением энергии входных электронов $E_0 \cong 2 \div 4$ кэВ. Тем не менее возможность улучшения параметров устройств при оптимизации характеристик изменением толщин пленок или величины энергии E_0 детально не обсуждалось. В рамках настоящей работы была поставлена цель определить возможность улучшения оптического разрешения устройств ЭОП при надлежащем выборе входной энергии электронов E_0 и необходимой при этом толщине усилительной пленки в диапазоне $46 \div 282$ нм.

При известной степени приближения можно оценить разрешающую способность оптического изображения ЭОП по значениям факторов, зависящих от степени энтропийной размытости энергии ΔE электронов попадающих на экран устройства. Наиболее приближенное значение величины ΔE можно оценить по данным [1]. При этом указанную величину можно найти из уравнения

$$\frac{\Delta E}{E_0} = K \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \sin^2 \varphi, \quad (1)$$

где E_0 – энергия входных электронов, R_1, R_2 – радиусы внутренней и внешней среды шарового слоя среды прохождения электронов, φ – угол

рассеяния потока электронов по отношению к нормали внешней поверхности, K – некоторый коэффициент, зависящий от конструкции рассеивающего устройства.

При более точных оценках качества разрешения необходимо пользоваться усредненным интегральным разрешением

$$\delta_i = \frac{\overline{\Delta E}}{E_0}. \quad (2)$$

Если рассеяние электронов данной средой подчиняется статистическому закону распределения энергетических размытостей ΔE_i потоков электронов в зависимости от угла рассеяния φ_i можно написать, что

$$\delta_i = \frac{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\Delta E}{E_0} f(\varphi) \sin \varphi d\varphi}{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} f(\varphi) d\varphi}, \quad (3)$$

где $f(\varphi)$ – распределение плотности электронов в зависимости от угла рассеяния φ .

При этом величину разрешающей способности можно оценить как

$$R = \alpha \left(\frac{\Delta E}{E_0} \right), \quad (4)$$

где α – коэффициент, зависящий только от свойств данной рассеивающей среды.

Исследование поведения функции $\delta_i = \delta_i(\varphi)$ в уравнении (3) показывает, что данная величина возрастает с уменьшением энергии входных электронов E_0 и с увеличением толщины пленки d_i . Таким образом, можно ожидать ухудшение разрешения R оптического изображения устройства для «толстых» пленок и при низких значениях входной энергии E_0 электронов.

При использовании данных [1] для распределения плотности электронов в зависимости от угла рассеяния рассеивающих пленок различной толщины нами была проведена оценка величин δ_i при значениях входной энергии электронов от 4 кэВ до 12 кэВ и различных толщинах рассеивающей пленки от 42 нм до 282 нм. Величина минимальной энергии электронов $E_{0\min}$ отвечала значению 4кэВ с учетом обычно используемого значения для серийных устройств ЭОП. Выбранная величина максимальной энергии $E_{0\max}$ соответственно данным [1] в зависимости от толщины усилительной пленки.

В Таблице 1 приведены данные, полученные нами для величины δ_i

как функции входных энергий электронов E_{0i} и толщин усилительных пленок d_i .

Анализируя данные Таблицы 1 можно сделать выводы о качестве разрешения R и оптимизировать выбор усилительной пленки для улучшения оптических параметров ЭОП данных устройств:

1. Во всех случаях при уменьшении толщины d_i используемой пленки от 282 нм до 58 нм имеет место значительное уменьшение параметра δ_i и возрастание качества разрешения R .

2. Параметр разрешения R резко возрастает при увеличении энергии электронов E_0 входящих в используемую пленку.

В свете полученных выше данных для улучшения характеристик ЭОП по изображению необходима оптимизация технологических режимов в сторону допустимого увеличения энергии электронов, входящих в пленку и уменьшения толщины. Окончательный выбор оптимальных параметров усилительных пленок можно осуществить при надлежащей разработке техпроцесса для изготовления ЭОП соответствующих электронных устройств.

Таблица 1. Значения параметра размытия энергии электронов $\delta_i = \delta_i(d_i, E_{0i})$

№	Толщина пленки d_i , нм	δ_i / K			
		12	10	8	4
1	282	0,11419	0,0477	0,07967	0,11069
2	182	0,10197	0,07547	0,08849	0,11184
3	92	0,03953	0,08945	0,10501	0,86987
4	58	0,00549	0,10781	0,66768	-
5	46	-	0,11287	0,68137	-

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант №16.552.11.7030).

Библиографический список:

1. **Романов, В.Г.** Внедрение технологического процесса нанесения прострельной пленки на МКП методом переноса / В.Г. Романов // Отчет по НИР. – Л.: ЛИТМО, 1984. – 141 с.
2. **Алкацева, Т.Д.** Закономерности и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.27.01. / Алкацева Татьяна Даниловна. – Владикавказ: СКГМИ, 1999. – 27 с.

УДК 541.11

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ СИСТЕМЫ Pb-Bi В КОНДЕНСИРОВАННОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗАХ

Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев

Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России
620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22
NMBarbin@uralweb.ru

Аннотация: Методом Миедымы определена стандартная энтальпия образования интерметаллических кластеров в конденсированной системе Pb-Bi. Расчетным методом определена стандартная энтальпия образования этих кластеров в паровой фазе.

Ключевые слова: интерметаллид, кластер, система Pb-Bi, стандартная энтальпия образования.

Проблемы, связанные с изучением наночастиц, наноматериалов, нанотехнологий, метастабильных образований, в том числе кластеров, образованных различными элементами, представляют большой интерес. Согласно [1], образование и содержание летучих и метастабильных кластеров $\{\text{эл}\}_n$ над твердыми и расплавленными элементами $[\text{эл}]_n$ и их смесями (растворами) определяется равновесием системы в форме



Термодинамические свойства кластеров, в частности, основная равновесная характеристика – величина ΔH_{298}^0 кластера, практически неизвестны. В промышленности применяют припои на основе свинца с введением в их состав висмута [2].

В данной работе расчетными методами определена стандартная энтальпия образования (СЭО) кластеров системы Pb-Bi в конденсированной и паровой фазе.

СЭО является одной из существенных термодинамических характеристик. Её экспериментальное определение сопряжено с затруднениями методического и технического характера, является трудоемким и сложным процессом. Поэтому важное значение приобретают расчетные методы.

Для конденсированной фазы использовали модель Миедымы [3]. Согласно данной модели, СЭО интерметаллических соединений (ИМС), состоящих из компонент A и B рассчитывается из табулированных величин электроотрицательностей φ^* атомных объемов V и электронных плотностей на границах ячеек Вигнера-Зейтца n_{ws} (в единицах электронной плотности) по формуле:

$$\Delta_f H_{298}^0 = f(C_A^S, C_B^S)g(C_A C_B)FP \left[-(\Delta\varphi^*)^2 + (Q_0/P)(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P \right], \quad (2)$$

где $f(C_A^S, C_B^S)g(C_A C_B)$ - функция концентрации компонентов, F - постоянная Фарадея, C_A - атомная концентрация компонента A ИМС, C_B - атомная

концентрация компонента B ИМС, C_A^S – поверхностная концентрация компонента A ИМС, C_B^S – поверхностная концентрация компонента B ИМС, P , Q_0/P , R/P – эмпирические константы для различных групп сплавов, $\Delta\varphi^*$ – параметр электроотрицательности, близкий по значению к работе выхода электрона. Положительный член $(Q_0/P)(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$ учитывает влияние разности электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца у чистых металлов, V – молярный объем простого элемента в сложном соединении. Для ИМС с d -элементами дополнительный отрицательный вклад $-R/p$ связан с $p-d$ гидритизацией валентных электронов и зависит от валентности p -металла. В Таблице 1 представлены параметры, входящие в формулу (2), и необходимые для расчета СЭО (ИМС) образующихся в сплаве системы $Pb-Bi$ [3-6].

Таблица 1. Параметры чистых металлов для расчета СЭО ИМС по методу Миедымы

Параметры	φ^* , В	$\Delta n_{ws}^{1/3}$	$V^{2/3}$, см ²	Q/P , (эВ) ² /(ед. эл. пл.) ^{2/3}
<i>Bi</i>	4,15	1,16	7,2	1
<i>Pb</i>	4,1	1,15	6,9	1

Поверхностные концентрации компонентов A и B ИМС рассчитывались следующим образом [3]:

$$C_A^S = C_A V_A^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}), \quad (3)$$

$$C_B^S = C_B V_B^{2/3} / (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}). \quad (4)$$

Данные расчета занесены в Таблицу 2.

Таблица 2. Расчет поверхностных концентраций атомов. Здесь V_A – молярный объем компонента A ИМС. V_B – молярный объем компонента B ИМС

ИМС	C_A	C_B	C_A^S	C_B^S	$V_A^{2/3}$, см ²	$V_B^{2/3}$, см ²
<i>Pb₃Bi</i>	0,75	0,25	0,74	0,26	6,9	7,2
<i>Pb₃Bi₄</i>	0,43	0,57	0,42	0,58	6,9	7,2
<i>BiPb</i>	0,50	0,50	0,51	0,49	7,2	6,9
<i>Bi₅Pb₃</i>	0,63	0,37	0,64	0,36	7,2	6,9
<i>Bi₇Pb₃</i>	0,70	0,30	0,71	0,29	7,2	6,9
<i>Bi₇Pb</i>	0,88	0,13	0,88	0,12	7,2	6,9

Функции концентрации компонентов рассчитываются по формулам [3,5]:

$$f(C_A^S, C_B^S) = C_A^S C_B^S (1 + 8(C_A^S C_B^S)^2), \quad (5)$$

$$g(C_A^S, C_B^S) = 2(C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}) / (V_A^{2/3} + V_B^{2/3}). \quad (6)$$

В Таблице 3 приведены данные для расчета СЭО ИМС. Значения P , Q_0/P , R/P рассчитаны путем подбора согласно работе [6]. Значения $(\Delta\varphi^*)^2$,

$(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$ для каждого ИМС рассчитаны аддитивным методом используя данные Таблицы 1.

Таблица 3. Расчет параметров входящих в формулу (1) для ИМС

ИМС	$(\Delta\varphi^*)^2, (B)^2$	$(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$	$R/P, (эВ)^2$	$P, (эВ\cdot см)^{-1}$	$f(C_A^S, C_B^S)$	$g(C_A C_B)$
Pb_3Bi	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,25	0,99
Pb_3Bi_4	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,36	1,00
$BiPb$	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,37	1,00
Bi_5Pb_3	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,33	1,01
Bi_7Pb_3	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,28	1,01
Bi_7Pb	0,0025	0,0001	-0,20	0,25	0,12	1,02

Для паровой фазы применяли методику, основанную на близости энергий химических связей [7]:

$$\Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g = \frac{1}{2} \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \frac{1}{2} \Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g, \quad (7)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Pb_3Bi)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g, \quad (8)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Pb_3Bi_4)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_3)_g, \quad (9)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Bi_5Pb_3)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g, \quad (10)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Bi_7Pb_3)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g, \quad (11)$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Bi_7Pb)_g = \Delta_f H_{298}^0(PbBi)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g + \Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g. \quad (12)$$

Значения $\Delta_f H_{298}^0(Pb_2)_g = 305,56$ кДж/моль и $\Delta_f H_{298}^0(Bi_2)_g = 220,10$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^0(Bi_3)_g = 305,56$ кДж/моль и $\Delta_f H_{298}^0(Bi_4)_g = 237,126$ кДж/моль взяты из справочника [8].

В результате расчетов по (2) и (7)-(12) получили СЭО кластеров в конденсированной и паровой фазе при 298 К (см. Таблицу 4).

Таблица 4. СЭО кластеров в системе $Pb - Bi$

Кластеры ИМС	Pb_3Bi	$BiPb$	Pb_3Bi_4	Bi_5Pb_3	Bi_7Pb_3	Bi_7Pb
Конденсированная фаза $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	1,17	1,76	1,72	1,59	1,35	0,58
Паровая фаза $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	568,39	262,83	857,06	805,52	1025,62	720,06

Библиографический список:

1. Моисеев, Г.К. Системы «элемент-газовая фаза» при высоких температурах с учетом метастабильных малых кластеров: компьютерный эксперимент / Г.К. Моисеев // – Екатеринбург: Издательство УрО РАН, 2006. – 124 с.
2. Справочник по пайке / под ред. И.Е Петрунина. – М.: Машиностроение, 2008. – 480 с.

3. **Miedema, A.R.** On the heat of formation of solid alloys / A.R. Miedema, R. Boom, F.R. De Boer // Journal of the Less Common Metals. – 1975. – V. 41. – № 2. – P. 283-398.
4. **Miedema, A.R.** The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys. / A.R. Miedema // Journal of the Less Common Metals. – 1973. – V. 32. – № 1. – P. 117-136.
5. **Miedema, A.R.** On the heat of formation of solid alloys (II) / A.R. Miedema // Journal of the Less Common Metals. – 1976. – V. 46. – № 1. – P. 67-83.
6. **Шубин, А.Б.** Оценка теплот образования редкоземельных и актиноидных элементов / А.Б. Шубин, Л.Ф. Ямщиков, С.П. Распопин // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1986. – №4. – С. 73-76.
7. **Моисеев, Г.К.** Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук. – Екатеринбург: Издательство УрО РАН, 1997. – 233 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. Т. 2. – 460 с.

УДК 532.6:537.534

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС И ПЛОТНОСТЬ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СПЛАВА *Cu-Mn*

К.Ч. Бжихатлов, И.Н. Сергеев

Кабардино-Балкарский государственный университет

360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

kfome@kbsu.ru

Аннотация: Методами низкоэнергетической электронной спектроскопии исследовано влияние термостимулированной сегрегации на электронные свойства поверхности поликристаллического сплава *Cu - 22,5 ат. % Mn*. На основе измерения энергии плазмонных возбуждений E_b , выделенных из спектров характеристических потерь энергии, рассчитаны зависимости плотности валентных электронов от температуры, состава и глубины поверхностного слоя. Обсуждаются преимущества оценки с использованием E_b локальных физических свойств поверхности.

Ключевые слова: *спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, электронная оже-спектроскопия, плазмон, электронная плотность, сплавы Cu–Mn.*

Сплавы *Cu–Mn* обладают рядом аномальных механических и магнитных свойств, что вызывает к ним повышенный интерес, как в экспериментальном, так и в теоретическом плане [1-3]. В случае металлов многие локальные характеристики наноразмерного приповерхностного слоя, определяющие свойства массивного материала, обнаруживают устойчивую корреляцию с плотностью валентных электронов N_v [4, 5]. Такая корреляция повышает актуальность экспериментального определения N_v , ее взаимосвязи с составом и кристаллической структурой поверхности. Для решения подобной задачи лучше других подходят методы, основанные на регистрации интенсивности и энергии плазмонных резонансов, в том числе спектроскопия характеристических потерь энергии электронов в режиме «на отражение» (СХПЭЭ) [5, 6]. В частности, приближенные уравнения, полученные в [5] на основе статистической обработки большого массива экспериментальных данных, связывают энергию объемного плазмона E_b , измеренную методом СХПЭЭ, с локальными механическими свойствами различных материалов. Для сплавов *Cu–Mn* подобные данные в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является изучение плотности валентных электронов в зависимости от температуры, состава и глубины поверхностного слоя поликристаллического сплава *Cu – 22,5 ат. % Mn*. Кроме того, приводятся результаты применения предложенного в [5] подхода для расчета локальных механических характеристик поверхностного слоя грани (111) *Cu* и поликристаллического *Mn*.

Образец сплава *Cu–Mn* был изготовлен из поликристаллического

слитка и исследован в сверхвысоком вакууме ($p \approx 10^{-8}$ Па) на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и СХПЭЭ в режиме «на отражение». Для облегчения интерпретации пиков потерь в спектре сплава были записаны спектры ХПЭЭ от поверхности грани (111) беспримесной меди. Электронные спектры регистрировали виде dN/dE как функцию температуры отжига в диапазоне $T = 295...875^\circ\text{K}$ при ступенчатом нагреве в условиях близких к равновесию. Дополнительно к этому при записи спектров ХПЭЭ варьировали энергию первичного пучка в интервале $E_p = 50...275$ эВ. Изменение E_p в этом диапазоне (с учетом геометрии эксперимента) соответствует вариации интегральной глубины зондирования от $\approx 0,18$ до $\approx 0,4$ нм. В области указанных энергий относительное энергетическое разрешение спектрометра составляло $\sim 0,5\%$. На рис. 1, а приведены спектры ХПЭЭ в диапазоне $\Delta E = 0...35$ эВ, записанные при различных температурах отжига, а также соответствующие покрытия марганца θ_{Mn} , рассчитанные из данных ЭОС (в долях МС). На рис. 1, б показано изменение с E_p структуры спектра потерь для образца, отожженного при $T = 875\text{K}$.

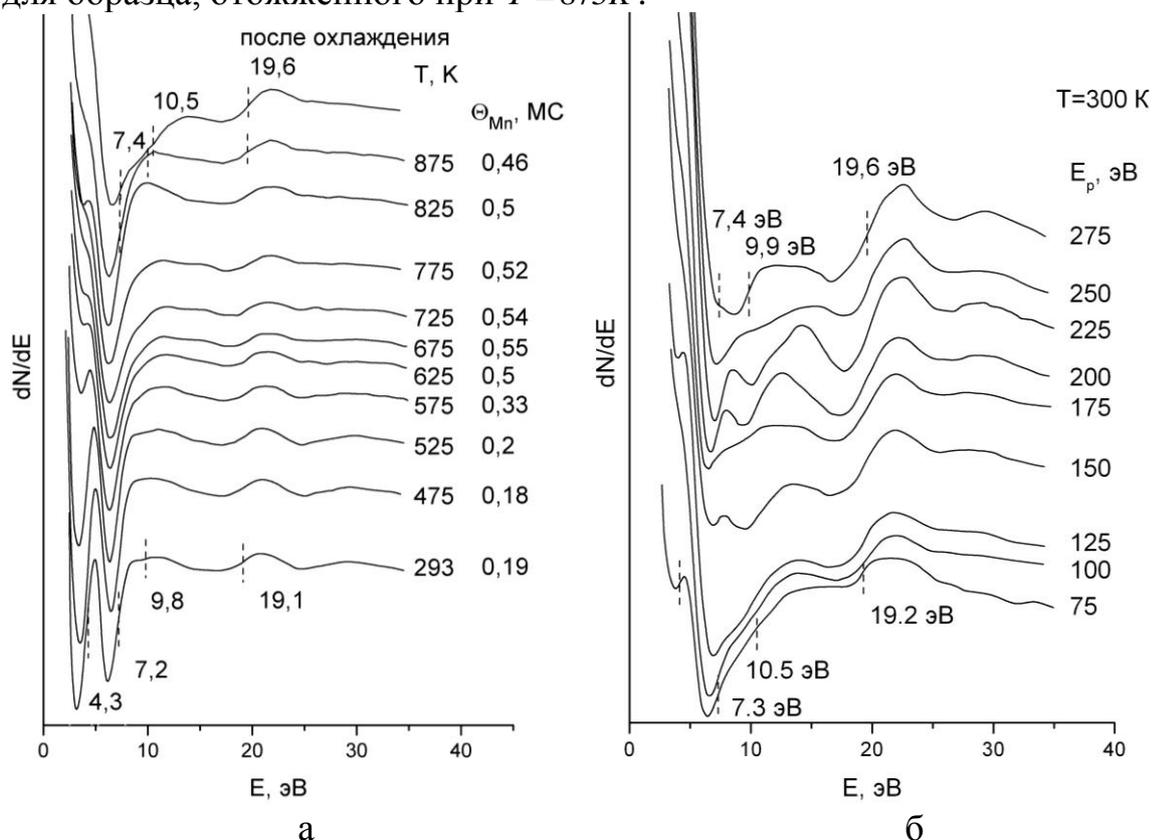


Рис. 1. Спектры ХПЭЭ от поверхности сплава $\text{Cu} - 22,5 \text{ ат. \% Mn}$: а - записанные в процессе нагрева при различных температурах, $E_p = 100$ эВ; б - для различных энергий первичных электронов E_p после отжига ($T = 875\text{K}$) и охлаждения образца ($\theta_{Mn} \approx 0,5\text{МС}$)

Эксперименты, выполненные методом ЭОС, показали, что в результате селективности ионно-аргонного распыления поверхностный слой, по сравнению с объемом, обедняется марганцем, и его покрытие снижается примерно до $\theta_{Mn} \approx 0,18MC$ [7]. В спектре ХПЭЭ от такой поверхности выделяются пики при энергиях 4,3, 7,2, 19,1 и 28 эВ, а также регистрируется малоинтенсивная линия $\Delta E = 9,8$ эВ (см. рис. 1 а). Форма и энергетическое положение линий этого спектра (за исключением пика 9,8 эВ) близки к наблюдаемым в спектре контрольного образца *Cu* (111), и хорошо коррелируют с известными литературными данными для чистой меди [8]. В процессе отжига в результате термостимулированной сегрегации покрытие марганца растет, достигает максимального значения $\theta_{Mn} \approx 0,55MC$ вблизи $T \approx 675K$, и после охлаждения до комнатной температуры устанавливается около 0,5 МС. Композиционные изменения в приповерхностной области сплава, вызванные отжигом, приводят к существенной модификации спектра ХПЭЭ (см. рис. 1, а). Наиболее заметно падение амплитуды линий при энергиях 4,2 и 7,3 эВ, рост интенсивности и смещение в сторону больших значений ΔE пика 9,8 эВ, появление новых особенностей при энергиях 47,7 и 51 эВ (на рис. 1, а не показаны). Электронные возбуждения, растущие с θ_{Mn} , очевидно, обусловлены марганцем.

Известно, что в спектрах ХПЭЭ чистых металлов доминируют, как правило, потери энергии на возбуждение колебаний электронной плазмы – объемных и поверхностных плазмонов. В модели свободного электронного газа энергия объемного плазмона $E_b = \hbar\omega_b$ связана с электронной концентрацией N_v выражением [9]:

$$N_v = \frac{E_b^2 m_e \cdot \varepsilon_0}{e^2 \cdot \hbar^2}, \quad (1)$$

где ω_b – частота плазменных колебаний, e и m_e – заряд и масса электрона, ε_0 – электрическая постоянная. Медь имеет электронную конфигурацию ${}_{29}Cu: [Ar] \cdot 4s^1 3d^{10}$ с 11 электронами в валентной зоне. Однако, измеренная экспериментально энергия объемного плазмона *Cu* существенно ниже предсказанной рассматриваемой моделью и лежит в интервале $\hbar\omega_b^{Cu} = 18,0 \dots 19,5$ эВ, что соответствует примерно 3 эл./ат. [8]. Марганец имеет электронную конфигурацию ${}_{25}Mn: [Ar] \cdot 3d^5 4s^2$ с 7 электронами в валентной зоне. Экспериментально измеренные потери энергии на возбуждение объемного плазмона *Mn* составляют $\hbar\omega_b^{Mn} = 21,0 \dots 21,3$ эВ, что соответствует примерно 4 эл./ат. [10].

В первом приближении энергию объемного плазмона сплава $\hbar\omega_b^{CuMn}$ и ее зависимость от θ_{Mn} можно оценить на основе закона Вегарда с помощью

соотношения:

$$\hbar\omega_b^{CuMn} = \hbar\omega_b^{Mn} \cdot \theta_{Mn} + \hbar\omega_b^{Cu} \cdot (1 - \theta_{Mn}) \quad (2).$$

Согласно (2) энергия $\hbar\omega_b^{CuMn}$ для исходной поверхности сплава ($T = 300K$, $\theta_{Mn} = 0,18MC$) составляет 19,1 эВ, что совпадает с экспериментально наблюдаемым значением. Однако, выражение (2) не учитывает термостимулированные эффекты, такие, как расширение поверхностного слоя или увеличение периода решетки меди по мере сегрегации Mn [3], которые приводят к снижению среднего значения N_v . Результаты расчетов электронной плотности в зависимости от температуры и состава поверхности в сравнении с данными, полученных из экспериментальных значений $\hbar\omega_b^{CuMn}$, приведены на рис. 2 а. Как видно из рисунка, характер температурного профиля N_v для всех кривых одинаков и хорошо согласуется с зависимостью $\theta_{Mn}(T)$, однако оценка на основе аддитивного приближения совпадает с экспериментом только в области невысоких температур ($T < 525K$), когда покрытие Mn не превышает 0,2 МС. Существенное отклонение прогнозных значений (даже с учетом температурной поправки) от экспериментальных данных при $T = 525...875K$ обусловлено модификацией структуры поверхности в результате сегрегации Mn .

Спектры отраженных электронов для поверхностей с различным содержанием Mn , записанные в виде функции от E_p , потенциально несут информацию о распределении электронной плотности по глубине поверхностного слоя $N_v(z)$. В качестве примера на рис. 2 б приведены зависимости $N_v(z)$ для исходной поверхности, очищенной ионным распылением (кривая 2), и поверхности, обогащенной Mn в результате высокотемпературного отжига (кривая 1).

Однако, необходимо отметить, что на энергию плазмона, используемую для расчетов, влияют и другие факторы, например, одночастичные (межзонные) переходы, вероятность возбуждения которых также зависит от E_p . Поэтому профили $N_v(z)$, построенные без учета соответствующих поправок, носят оценочный характер. Обе линии на рис. 2 б получены из экспериментально измеренных значений $\hbar\omega_b^{CuMn}$ при $T = 300K$ и интегральной глубине зондирования, изменяющейся от $\square 0,18$ до $\square 0,35$ нм. Видно, что в обоих случаях плотность валентных электронов во внешних атомных слоях сплава распределена неравномерно, при этом обработанный ионами слой вследствие высокой дефектности характеризуется более сложным поведением $N_v(z)$. В отожженном слое, обогащенном Mn , концентрация дефектов существенно ниже, а

электронная плотность примерно на 4...7 % выше по сравнению с распыленной поверхностью.

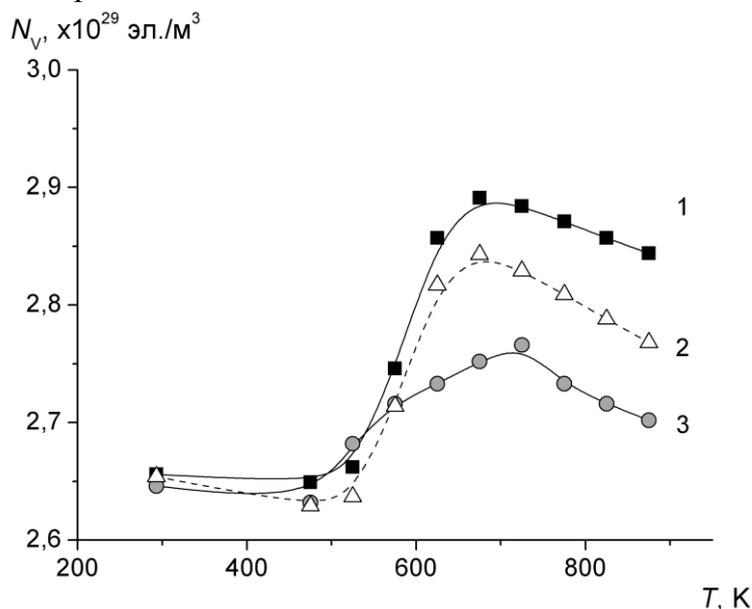


Рис. 2 а. Зависимость концентрации валентных электронов от температуры отжига: 1 - расчет N_v по формулам (1) и (2); 2 - расчет N_v по формулам (1) и (2) с учетом температурного расширения поверхности; 3 - расчет N_v по формуле (1) с использованием экспериментально измеренных значений $\hbar\omega_b^{CuMn}$

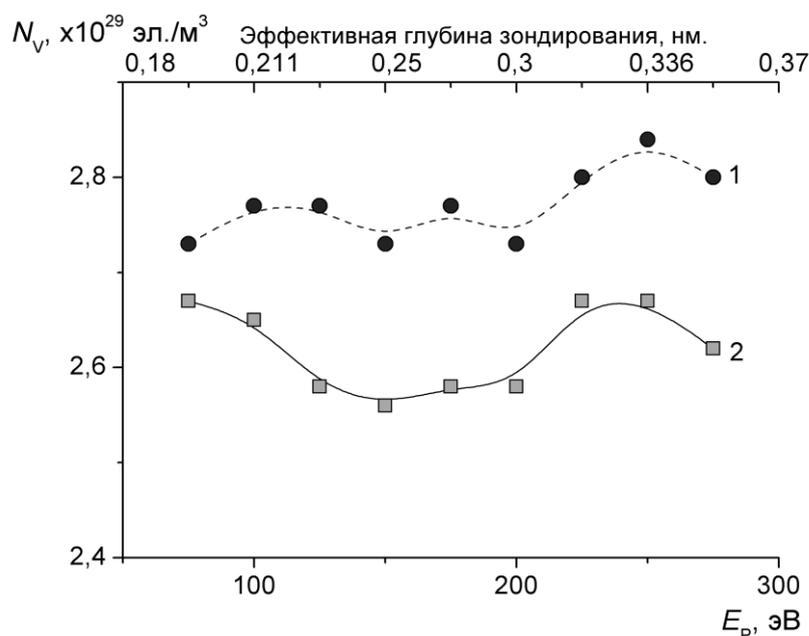


Рис. 2 б. Зависимость концентрации валентных электронов от энергии первичного пучка (б): 1 - поверхностный слой сплава после отжига ($T=875K$) и охлаждения образца, $\theta_{Mn} \square 0,5MC$; 2 - исходная поверхность сплава, очищенная ионным распылением, $\theta_{Mn} \square 0,18MC$

Высокий уровень корреляции электронной плотности с основными физическими свойствами металлов позволил авторам работы [5] получить

уравнения, связывающие локальные механические свойства металла с характерной для него энергией объемного плазмона:

$$B_m = 8,44(me/h^2)^2 E_b^2, \quad (3)$$

$$E = 3(1 - 2\mu)B_m, \quad (4)$$

$$G = E/2(1 + \mu), \quad (5)$$

$$H_\mu = 134,61 \times \ln(E_b) - 342,69, \quad (6)$$

где B_m - объемный модуль упругости, E - модуль Юнга, G - модуля сдвига, H_μ - микротвердость, μ - коэффициент Пуассона. Подобный подход в принципе может оказаться более полезным, по сравнению с существующими методиками, для оценки влияния сегрегации на локальные свойства поверхности, так как энергия плазмона чувствительна не только к составу, но и структуре материала. Однако сплав $Cu-Mn$ отличается аномальными механическими свойствами [3], и описанная методика приводит к большим ошибкам. С другой стороны, локальные характеристики поверхностного слоя (111) Cu и Mn , рассчитанные нами по уравнениям (3)...(6), вполне удовлетворительно согласуются со справочными данными для тонких пленок. Результаты расчетов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Локальные механические свойства поверхностного слоя (111) Cu и Mn , рассчитанные по характеристической энергии объемного плазмона в сравнении со справочными данными для тонких пленок

Материал	E_b , эВ	Расчет по энергии плазмона				Свойства тонких пленок [5]			
		E , ГПа	B_m , ГПа	G , ГПа	H_μ , кг/мм ²	E , ГПа	B_m , ГПа	G , ГПа	H_μ , кг/мм ²
Cu (111)	18,7	117	124	43	54,8	129,8	137,8	48,3	50...76
Mn [18]	21,0	245	157	98	70,2	191	—	79,5	—

Приведенные результаты показывают, что в процессе отжига сплава $Cu-22,5$ ат. % Mn плотность валентных электронов в поверхностном слое изменяется согласовано с покрытием Mn . Температурный профиль $N_v(T)$ определяется взаимодействием трех основных факторов - состава, термического расширения поверхности и увеличения элементарной ячейки медной матрицы с концентрацией Mn . Зависимость N_v от глубины зондирования чувствительна к составу и дефектности поверхностного слоя. Оценочные расчеты с применением методики [5] иллюстрируют высокую информативность метода СХПЭЭ «на плазмонах» не только применительно к электронным и структурным, но также и механическим характеристикам поверхностного слоя.

Библиографический список:

1. **Wortmann, D.** Interpreting STM images of the *MnCu/Cu(100)* surface alloy / D. Wortmann, S. Heinze, G. Bihlmayer, S. Blugel // *Physical Review B*. – V. 62. – № 4. – P. 2862-2867.
2. **Pan, W.** Stress and structure of *c(2×2)* and *p2gg(4×2)* Mn/Cu(001) surface alloys / W. Pan, R. Popescu, H. L. Meyerheim, D. Sander, O. Robach, S. Ferrer, Minn-Tsong Lin, J. Kirschner // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – № 17. – P. 174439-1-174439-8.
3. **Осинцев, О.Е.** Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
4. **Бугаенко, Л.Т.** Средняя электронная плотность атомных валентных электронов и физико-химические свойства элементов. I. Свойства металлов в твердом состоянии / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых // *Вестник МГУ. Серия 2: Химия*. – 1993. – Т. 34. – С. 315-345.
5. **Oleshko, V.P.** Use of Plasmon Spectroscopy to Evaluate the Mechanical Properties of Materials at the Nanoscale / V.P. Oleshko, M. Murayama, J.M. Howe // *Microscopy and Microanalysis*. – 2002. – V. 8. – № 4. – P. 350-364.
6. **Vasylyev, M.A.** Electron energy-loss spectroscopy of the metals *Pd*, *Cu* and the ordered *Cu₇₅Pd₂₅(100)* alloy / M.A. Vasylyev, V.A. Tinkov, B.E. Nieuwenhuys // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2007. – V. 159. – P. 53-61.
7. **Макаева, Л.М.** Влияние фазового перехода «порядок-беспорядок» в объеме на поверхностную сегрегацию в сплаве *Cu-Mn* / Л.М. Макаева, О.А. Молоканов, И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». VIII Международная конференция: материалы конференции, Кисловодск (17-22 сентября 2007). – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ. – 2008. – С. 127-129.
8. **Алиев, А.А.** Сравнительное исследование спектров характеристических потерь энергии электронов при отражении от поверхностей некоторых металлов и полупроводников в различных состояниях / А.А. Алиев, З.А. Исаханов, М.М. Рузибаева // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2000. – № 4. – С. 79-87.
9. **Пайнс, Д.** Коллективные потери в твердых телах / Д. Пайнс // *Успехи физических наук*. – 1957. – Т. 62. – С. 399.
10. **Robins, J.L.** Characteristic Electron Energy Loss Spectra of the Transition Metals, *Ti* to *Cu* / J.L. Robins, J.B. Swan // *Proceedings of the Physical Society*. – 1960. – V. 76. – № 6 – P. 857-869.

УДК 538.91+54-123+519.65

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ВИСМУТА

Е.Н. Грибанов, О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов
Орловский государственный университет
302026, Орел, Комсомольская, 95
O.I.Markov@mail.ru

Аннотация: В данной работе приводятся результаты расчетов квантово-химическими методами структуры и энергетических параметров нанокластеров висмута Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} .

Ключевые слова: *кластер, висмут, переход полупроводник-полуметалл.*

Кластеры висмута до сих пор не пользовались вниманием исследователей. Тем не менее, изучение их свойств важно с точки зрения понимания особенностей формирования зонной структуры массивного монокристалла висмута. Представляют интерес эволюция отдельных электронных состояний атома до появления энергетических полос, изменение структуры электронных зон и влияние трансформации структуры зон на изменение энергетической щели между зонами. Увеличение размера кластера висмута ведет к появлению энергетических зон вместо отдельных уровней, усложнению структуры и ширины зоны, и, соответственно, к уменьшению ширины щели запрещенных энергий. В процессе формирования полуметаллических свойств висмута должно реализоваться бесщелевое состояние, для которого характерна чрезвычайно высокая чувствительность электронной подсистемы к внешним воздействиям. Если проследить переход от единичных атомов к нанокластерам, а затем к массивному веществу, то можно сделать заключение о том, как изменяется функция плотности состояний от дельтаобразной для отдельных уровней электронов в случае малых нанокластеров до корневой энергетической зависимости для массивного кристалла. В нанокластерах энергетические зоны, перекрывающиеся в объемном висмуте, могут быть разделенными запрещенной зоной. Наноразмерные полуметаллические частицы могут превращаться в полупроводники, в зависимости от числа атомов и формы кластера.

Ценность наноструктурированных материалов определяется размерными эффектами, обусловленными наличием в них кристаллитов и кластеров. Уже известно, что, применяя наноструктурирование, можно конструировать материалы с заданным электронным энергетическим спектром и требуемыми физическими свойствами. Целью настоящей работы является исследование эволюции энергетических характеристик нанокластеров висмута методами квантовой химии.

Кластеры - мельчайшие агрегаты атомов, обладающие особыми физико-химическими свойствами, которые могут значительно отличаться от свойств твердых тел, построенных из тех же исходных атомов и молекул, что позволяет рассматривать их как новую фазу вещества. Особые свойства нанокластеров являются следствием масштабных и квантовых эффектов [1]. Изменения количественных параметров приводят к переходу «количество-качество», причем эта зависимость может носить сложный характер. При этом физические характеристики кластеров существенно зависят от сорта и числа атомов, составляющих кластер, поскольку при этом изменяется как зонная структура, так и картина заполнения электронами энергетических уровней. Являясь промежуточным звеном между молекулами и массивными телами, кластеры характеризуются энергией ионизации, сродством к электрону, энергией диссоциации с одной стороны и шириной разрешенной и запрещенной энергетических зон с другой. Интерес к атомным кластерам вызван тем, что они занимают промежуточное положение между отдельными атомами и твердым телом и что в них прослеживается постепенная эволюция этих свойств, обусловленная сохранением характера перекрытия атомных орбиталей.

Получение достоверных сведений об энергетических параметрах для кластеров возможно при использовании *ab-initio* методов. Возможность моделирования кластеров и расчета их физических и физико-химических свойств дают методы квантовой химии. Современная квантовая химия образована двумя моделями: независимых электронов, являющейся основой метода Хартри - Фока (HF) и методе функционала плотности (DFT). Метод HF и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Он широко используется в квантовой химии, но поскольку менее пригоден для систем с большой плотностью электронов, то в случае висмута это может иметь существенное значение. Альтернативный ему метод DFT, наиболее распространенный в материаловедении вычислительный метод, применяется к широкому классу веществ, в том числе к металлам и полупроводникам. Недостатком данного метода является зависимость результатов расчета от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. Общим недостатком этих подходов является то, что из-за ограниченности мощности современных вычислительных средств выполнить первопринципные квантово-химические расчеты для систем, состоящих из более чем нескольких сотен атомов, не представляется возможным.

Расчеты структурных и энергетических характеристик кластеров висмута выполнены методом HF, а также в рамках теории DFT, с

использованием гибридного функционала B3LYP. Использовался базисный набор CEP-121G. Расчеты проведены в программном пакете Gaussian 03W [2].

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 слоевая 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). Важной характеристикой состояния вещества, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией электронного спектра при изменении размеров кластеров, является энергетический зазор между зонами. Положения низшей 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. 1. Кривая 1, полученная полуэмпирическим методом (PM3) и кривая 2, рассчитанная методом HF достаточно согласованно показывают, что малые кластеры представляют собой изоляторы.

Метод DFT 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 HF. Набор методов квантовой химии, используемых в настоящем исследовании, позволяет рассчитывать структуру и энергетические характеристики кластеров относительно небольших размеров. Экстраполяция кривых (пунктирные линии на рис. 1) в направлении кластеров большего размера позволяет сделать оценку области перехода кластеров висмута в безщелевое состояние, за которым наступает полуметаллическое состояние. Для первой кривой, полученной полуэмпирическим методом с параметризацией это $n=5500$, для второй, полученной методом HF,

$n=1400$ и для третьей, полученной методом DFT с учетом корреляций, $n=700$. Абсолютно ясно, что в данном случае корректно говорить только об оценке порядка числа атомов в висмутовом кластере с безцелевым состоянием, которое должно составлять несколько тысяч.

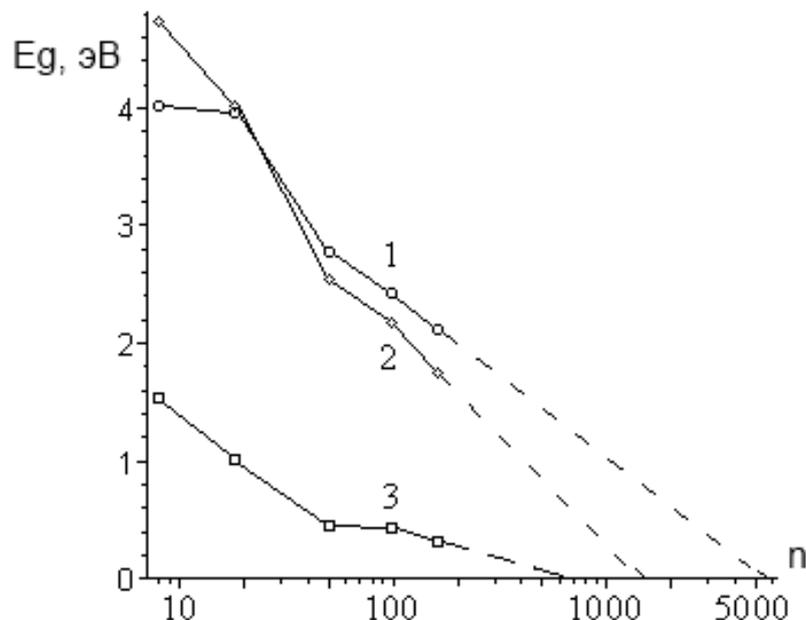


Рис.1. Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от числа атомов в кластере. 1 – расчет методом PM3, 2 – методом HF, 3 – методом DFT

Эволюция ширины разрешенной зоны энергий электронов представлена на рис. 2. Наименьшую ширину разрешенной зоны предсказывает полуэмпирический метод, наибольшую – метод HF. Промежуточные значения дает метод DFT. Характер поведения кривых для всех трех методов приблизительно одинаков. Приблизительно до 50 атомов ширина разрешенной зоны стремительно растет, затем она медленно увеличивается, приближаясь к ширине зоны в массивном монокристалле висмута.

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. 3.

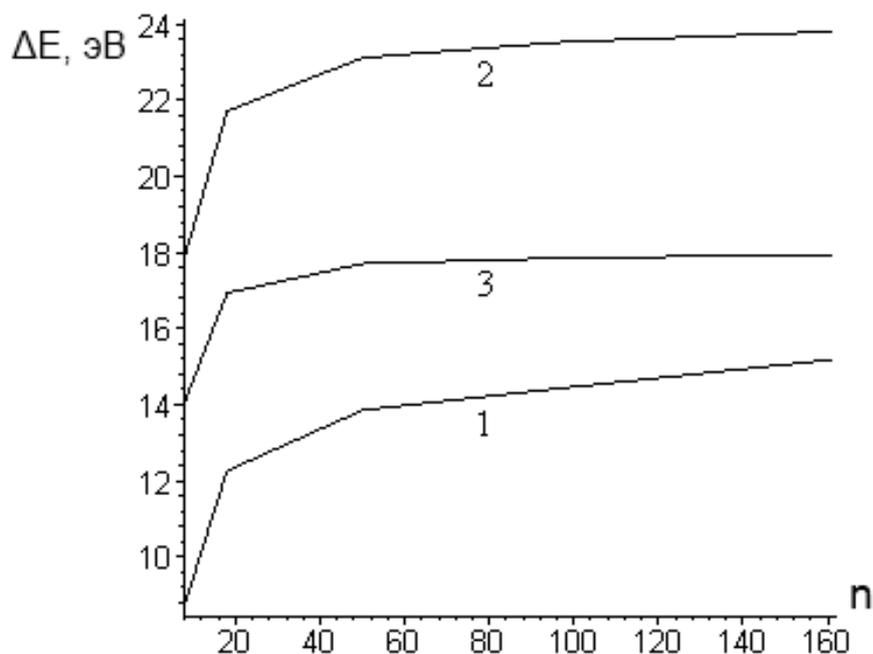


Рис.2. Зависимость ширины энергии разрешенной зоны от числа атомов в кластере. 1 - расчет методом PM3, 2 - методом HF, 3 - методом DFT

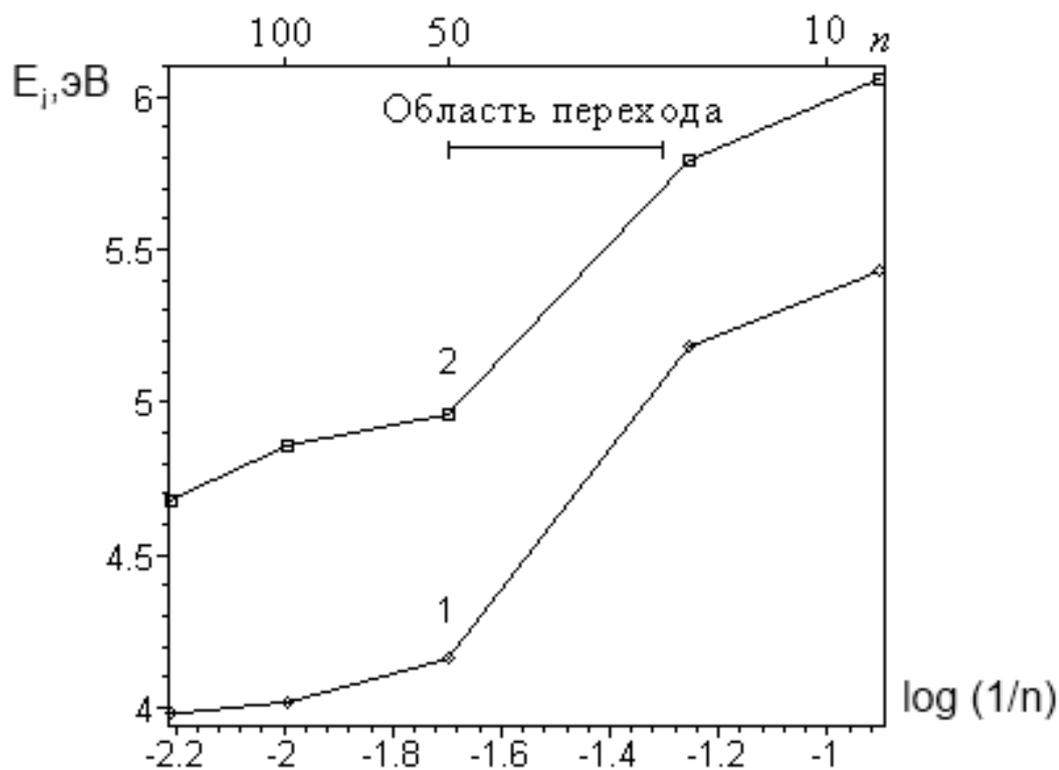


Рис.3. Зависимость энергии ионизации от числа атомов в кластере. 1 - методом HF, 2 - методом DFT

Для структур с малым количеством атомов изменения энергии ионизации более значительны. Энергия ионизации, рассчитанная методом

HF, резко уменьшается для малых кластеров $n < 50$, затем асимптотически стремится к постоянному значению. Такое поведение характерно и для кластеров других веществ, например, кластеров ртути [1]. Из сравнения с этими данными можно предположить, что область $20 < n < 50$ соответствует переходу металл-изолятор, но это сильно отличается от данных по расчету энергетического зазора. В случае металлических кластеров расчеты их основных характеристик приводили к качественно близким результатам при использовании методов DFT. Кривая 2, полученная методом DFT имеет аналогичное поведение, но несколько бóльшие значения энергии, которые лучше согласуются с предельными величинами: энергией ионизации атома висмута 7,3 эВ, и работой выхода для поликристалла висмута, равной 4,4 эВ. Метод PM3 не считается пригодным для расчета потенциалов ионизации, поэтому расчеты таким методом не проводились.

В заключение следует отметить, что полученные с использованием квантово-химических методов расчета энергетические характеристики кластеров висмута с размерами в диапазоне $n = 8-162$ отражают лишь начальный этап изучения кластеров висмута [3,4], роли их природы и строения в возникновении наноразмерных эффектов. Можно надеяться, что стремительное развитие компьютерной техники позволит в ближайшее время продолжить моделирование кластеров бóльших размеров, но уже на основе полученных результатов можно сделать вывод, что рассчитанные нанокластеры висмута имеют широкую энергетическую щель и находятся в полупроводниковом состоянии. Такие кластеры могут быть использованы в качестве элементов при конструировании наноструктурированных материалов.

Библиографический список:

1. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010. – 350 с.
2. Frisch, M.J. Gaussian 03, Revision B.03. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian, Inc., – Pittsburgh, PA, 2003.
3. Хрипунов, Ю.В. Моделирование нанокластеров висмута квантово-химическими методами / Ю.В. Хрипунов, О.И., Марков, Е.Н. Грибанов // НАНО-2011: Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам, Москва (1-4 марта 2011). – М.: ИМЕТ РАН. – 2011. – С. 136.
4. 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.

УДК 669.1'24'26: 539.389:537.621

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ В СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, В.А. Ивченко*, Б.М. Эфрос**

Институт физики металлов УрО РАН

620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

***Институт электрофизики УрО РАН*

620046, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

***Донецкий физико-технический институт НАН Украины*

83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 74

deryagin@prm.uran.ru

Аннотация: Обнаружен процесс атомного расслоения сплавов $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ (мас.%) под действием сильной пластической деформации при комнатной температуре. Интенсивность увеличения концентрации Ni (и соответствующего обеднения Fe) в кластерах с размером более ~1,5 нм составляет ~2,5% на единицу логарифмической деформации, доля кластеров с составом, отличным от матрицы более 5%, при сильной деформации доходит до 10% объема.

Ключевые слова: кластер, точечные дефекты, суперпарамагнетизм, удельная намагниченность, интенсивная деформация.

Известно, что сильная холодная деформация, как и радиационное воздействие, порождает большое количество точечных дефектов. Движение точечных дефектов на стоки (дислокации, границы зерен, субзерен и фаз), может индуцировать «расслоение» γ - твердого раствора. Заранее не ясно, пойдет ли такой процесс при деформации, т.к. движение дислокаций, в отличие от точечных дефектов, приводит не к расслоению, а, напротив, к выравниванию состава сплавов.

Для обнаружения подобного явления магнитными методами выбор состава сплава производили по следующим соображениям:

1. Сплав должен обладать ярко выраженной зависимостью магнитных свойств от состава, что позволяет анализировать возможное деформационное перераспределение легирующих элементов по изменению T_c и других магнитных характеристик.
2. Сплав должен быть устойчив к образованию ферромагнитного ОЦК-мартенсита деформации, чтобы не вносить дополнительных изменений в магнитное состояние деформированного материала.
3. Температура Кюри ГЦК сплава не должна быть слишком высокой (менее 100°C), иначе анализ температурного изменения магнитных свойств может привести к отжигу структуры.

Всем указанным выше условиям удовлетворяет ГЦК сплав $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$, парамагнитный при комнатной температуре, а при охлаждении

ниже $T_c \approx -80^\circ\text{C}$ переходящий из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

Влияние холодной деформации на магнитные свойства сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ показано на рис. 1 а, б. Малые и средние степени деформации (до $\psi = 50-75\%$ обжатия прокаткой) практически сохраняют прямо пропорциональную зависимость удельной намагниченности от магнитного поля $\sigma(H)$ (Рис. 1 а). При логарифмических степенях деформации более $\varepsilon = 1,6$ ($\psi = 80\%$) зависимость $\sigma(H)$ становится нелинейной, наблюдается изгиб кривых намагничивания в малых полях, причем гистерезис или остаточная намагниченность отсутствуют. Кроме того, наблюдается ускорение роста намагниченности с деформацией более 80%, что отчетливо представлено изгибом на кривой (рис. 1 б) в точке $\varepsilon = 1,6$ ($\psi = 80\%$). Такое поведение характерно для парамагнетика с локально возникшими ферромагнитными областями малых размеров - кластерами. Дальнейшее увеличение деформации путём сдвига под давлением вызывает ещё больший рост удельной намагниченности, рис. 1 б. Интенсивность роста намагниченности в начале деформации сдвигом под давлением сохраняется такой же, как и при деформации прокаткой с $\varepsilon > 1,6$ ($\psi > 80\%$). Однако при $\varepsilon = 8,8$ (8 оборотов) рост удельной намагниченности прекращается, и зависимость $\sigma(\varepsilon)$ выходит на уровень насыщения вплоть до максимальной использованной деформации $\varepsilon = 9,5$ (16 оборотов).

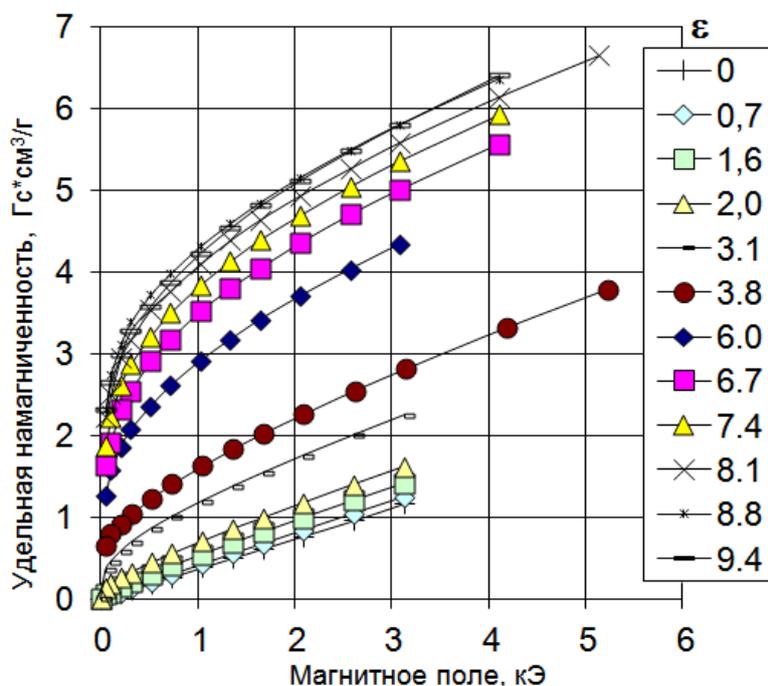


Рис.1 а. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ при 24°C от величины магнитного поля H после различной холодной деформации ε

Измерение температурной зависимости удельной намагниченности в процессе нагрева в магнитном поле образцов показало, что пластическая деформация увеличивает намагниченность в области температур, близких к T_c и практически не изменяет ее в области низких температур.

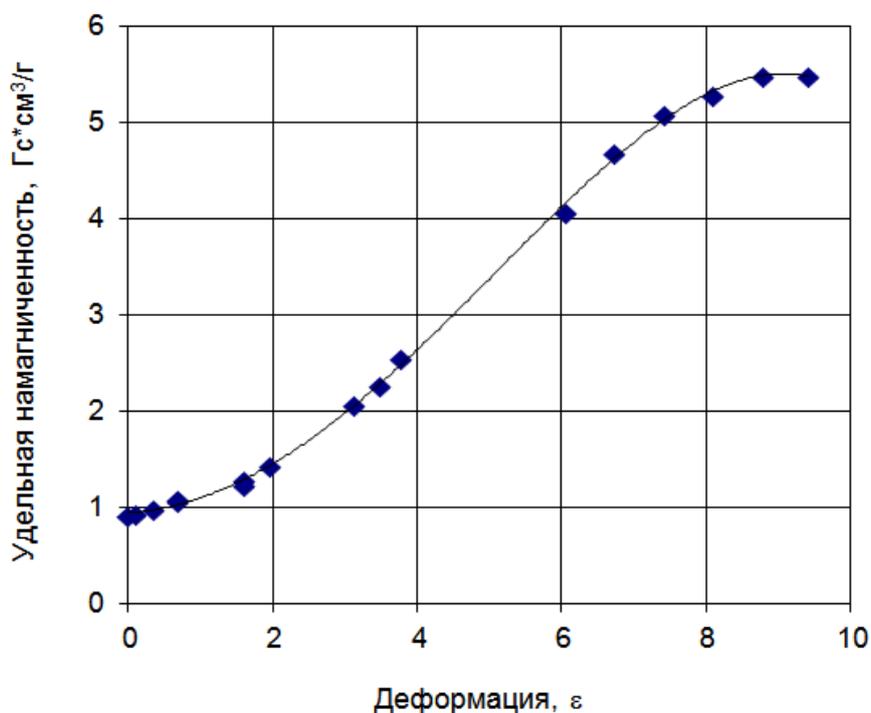


Рис.1 б. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ при 24 °С от степени холодной деформации ε (магнитное поле $H = 2,6$ кЭ)

По спрямлению кривых $\sigma(H)$ с повышением температуры для сильно деформированных образцов ($\varepsilon > 8$) можно заключить, что наибольшая температура Кюри ферромагнитных кластерных образований порядка 160 °С. Из зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 2,6$ кЭ для образцов, деформированных до различных степеней деформации (см. рис. 2) можно заключить, что с повышением степени пластической деформации происходит не только увеличение количества ферромагнитных кластеров (пропорциональный подъём кривых по вертикали), но и их температуры Кюри T_c (сдвиг кривых в высокотемпературную область).

Однако, начиная со степеней деформации $\varepsilon = 8,8$ и выше, кривые $\sigma(T)$ практически совпадают (для этих образцов зависимость $\sigma(\varepsilon)$ достигает насыщения, рис. 1 б). Таким образом, при $\varepsilon > 8,8$ температура Кюри и количество ферромагнитных кластеров деформационного происхождения в сплаве $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ не изменяются.

Нелинейная зависимость $\sigma(H)$ для сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ является безгистерезисной, характерной для дисперсных ферромагнитных образований с суперпарамагнитным поведением. Наибольшая температура Кюри ферромагнитных образований деформационного происхождения не превышает 160°C . Исследована устойчивость к отжигу возникших ферромагнитных образований (рис. 3). При отжиге до 200°C намагниченность изменяется мало. В районе температур $250\text{--}550^\circ\text{C}$ необратимое устранение повышенной намагниченности происходит наиболее интенсивно. Окончательное восстановление магнитных свойств к недеформированному состоянию происходит с выравниванием состава деформированного ГЦК сплава, которое имеет место при 600°C . Такой же отжиг закаленного недеформированного сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ при $100\text{--}650^\circ\text{C}$ практически не изменяет его намагниченности [1].

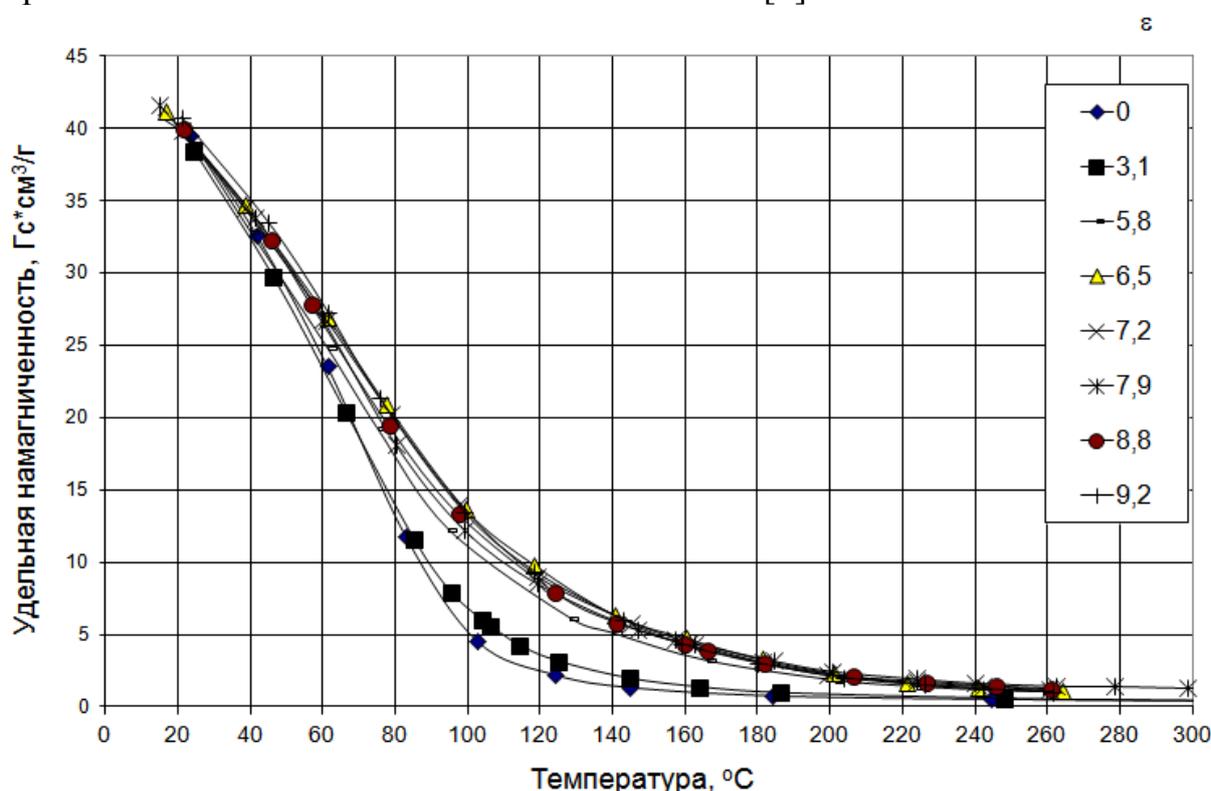


Рис.2. Зависимость удельной намагниченности σ сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ в магнитном поле $H = 2,6 \text{ кЭ}$ от температуры после различной холодной деформации ε

Обсуждение полученных результатов приводит к выводу, что объяснить наблюдаемое изменение магнитных свойств можно только перераспределением атомного состава, которое инициируется большим количеством деформационных вакансий и междоузлий. Влияние точечных дефектов радиационного происхождения на перераспределение легирующих элементов в аустенитных никелевых и хромоникелевых

сталях известно. Причины подобного влияния состоят в том, что образованные в результате радиационного воздействия или сильной пластической деформации точечные дефекты движутся к стокам (границам зерен и фрагментов, дислокациям). Междоузельные атомы с разными радиусами имеют различную подвижность, что вызывает обогащение стоков более «подвижными элементами». С другой стороны, навстречу потокам вакансий возникает противоток (от стоков) легирующих элементов, мигрирующих с различными скоростями.

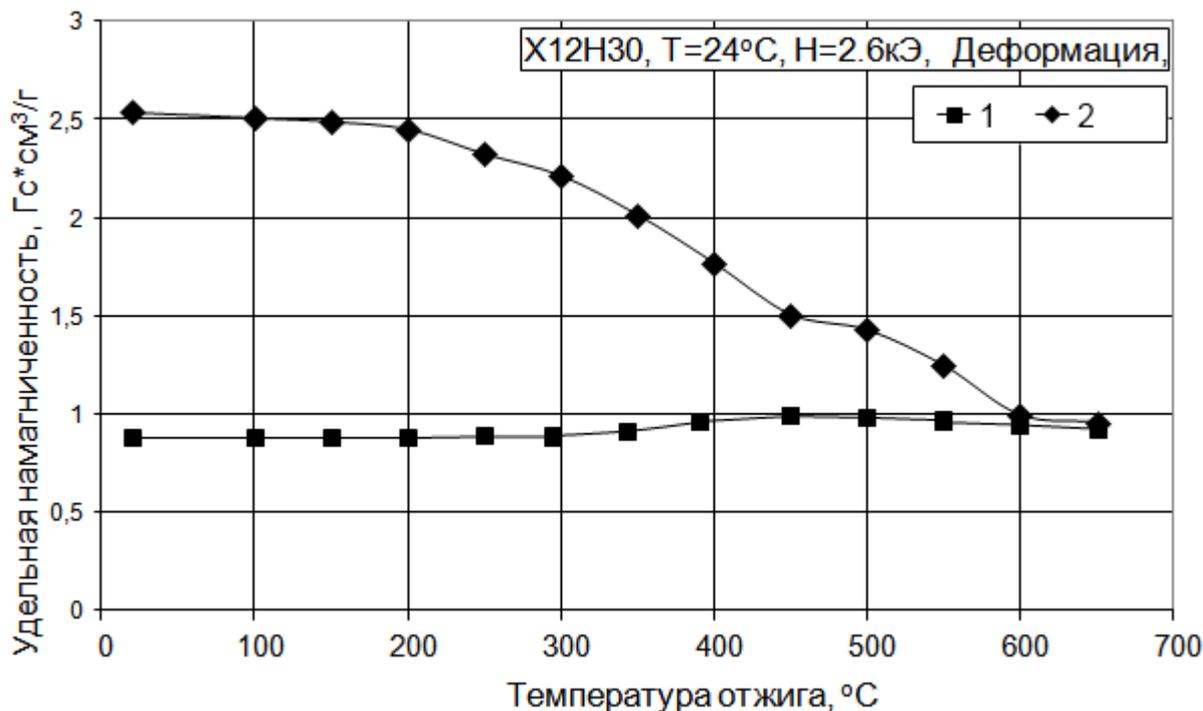


Рис.3 Зависимость удельной намагниченности образцов сплава $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ в магнитном поле $H = 2,6 \text{ кЭ}$ при температуре 24°C от температуры последовательного 30 минутного отжига через 50°C : 1 – недеформированный, 2 - деформированный на $\varepsilon = 1,6$ ($\psi = 97,7\%$)

Результирующий эффект заключается в обогащении или обеднении никелем, хромом, железом областей стоков точечных дефектов – границ зёрен и деформационных фрагментов, что приводит к образованию микрообластей, обогащенных наиболее подвижным элементом. Так при низкотемпературном облучении $Fe-Ni$ сплавов нейтронами с высоким флюенсом наблюдают расслоение на малоникелевую и высоконикелевую составляющую. В нашем случае возможно развитие аналогичного процесса, где образование кластеров обогащенных по никелю инициируется не радиационными, а деформационно-индуцированными точечными дефектами.

С помощью метода полевой ионной микроскопии, дающего атомное разрешение, были обнаружены участки размерами 3 – 5 нм (показаны стрелками на рис. 4) обогащенные по никелю [2].

Таким образом, рост намагниченности образцов по мере увеличения степени деформации (рис. 1) обусловлен ростом концентрации ферромагнитных кластеров, причем размытость перехода ферромагнетик – парамагнетик (температура Кюри) (рис. 2) свидетельствует о неоднородном составе кластеров по составу. Это предопределяет их различную устойчивость при отжиге (рис. 3) – затянутае снижение намагниченности при температурах выше 200 °С. Полное восстановление значения намагниченности после отжига при 600 °С свидетельствует о полном растворении образовавшихся кластеров.

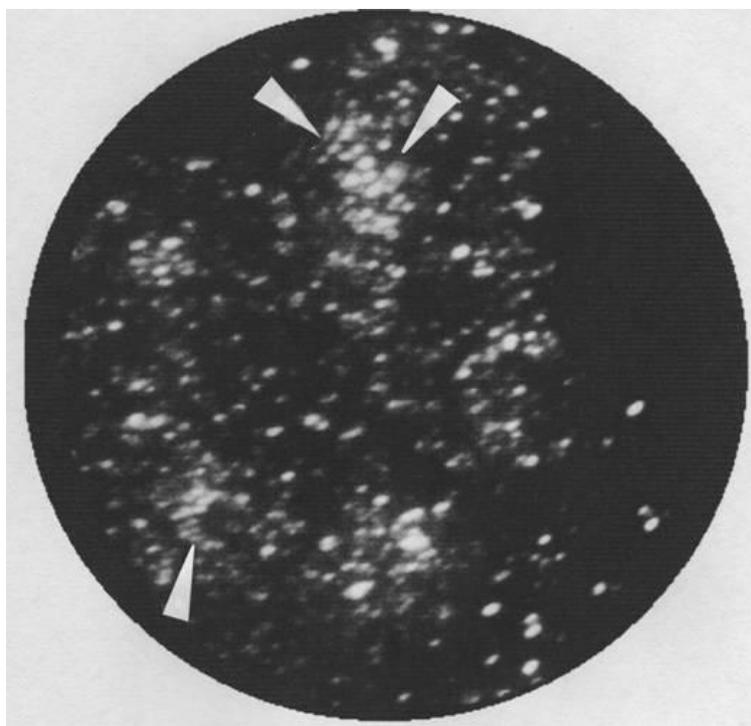


Рис. 4. Изображение ионно-полевой микроскопии образца сплава $X_{12}H_{30}$ после деформации прокаткой до степени 96% при комнатной температуре

Библиографический список:

1. **Дерягин, А.И.** Низкотемпературное механоиндуцированное расслоение в хромоникелевых сталях / А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов // ФММ. – 2000. – Т. 89. – №6. – С. 82-93.
2. **Дерягин, А.И.** Влияние состава и температуры на перераспределение легирующих элементов в процессе холодной деформации Fe-Cr-Ni сплавов / А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос // ФММ. – 2008. – Т. 106. – №3. – С. 1-11.

УДК 539.219.3:519.63

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ**

В.В. Жигунов, А.И. Лавит

Тульский государственный университет

300600, Тула, пр. Ленина, 92

info@tsu.tula.ru

Аннотация: Предложен вариант метода сквозного счета для решения задачи Стефана, возникающей при моделировании диффузии в многофазном твердом теле. Используется обобщенный метод Галеркина, в котором координатные функции не обязаны удовлетворять естественным граничным условиям. Интегрирование по времени выполняется по конечноразностной схеме Кранка-Николсон, а по пространственным координатам – методом конечных элементов.

Ключевые слова: *диффузия, многофазная бинарная система, микрокристаллы, интерметаллиды, математическое моделирование.*

Экспериментальные исследования [1] показали, что процесс получения гомогенных нано- и микрокристаллов интерметаллических соединений гидридно-кальциевым методом состоит из двух основных стадий: восстановления оксидов металлов расплавом кальция, развивающееся начиная с температуры ~ 840 °С, и диффузионного взаимодействия компонентов сплава. Получим способ математического описания стадии фазообразования.

Известные методы решения задачи Стефана разделяются на две группы [2]. В методах первой группы, называемых методами с выделением межфазных границ, точно удовлетворяются граничные условия на межфазных границах – условия Стефана. Эти методы сложны и становятся практически неприменимыми, когда фаз несколько, возможно их возникновение и исчезновение и (или) размерность задачи больше единицы. Вторую группу образуют методы, называемые методами сквозного счета. В них предполагается, что разрывное поле, являющееся решением задачи, можно аппроксимировать непрерывным и дифференцируемым полем. При этом решение задачи Стефана сводится к решению обычной нелинейной краевой задачи для уравнения диффузии. Увеличение числа фаз и размерности задачи, учет возможности возникновения и исчезновения фаз не приводят к принципиальным усложнениям решения. Однако его точность значительно уступает точности решения задачи методами первой группы. Это обусловлено тем, что вместо межфазной границы, на которой искомая функция испытывает сильный разрыв, образуется протяженная область непрерывного изменения аппроксимирующей функции и ее производных.

В данной работе представлены результаты разработки метода, сочетающего точность методов первой группы и простоту второй. Он основан на обобщенном методе Галеркина [3], достоинством которого является то, что в нем, как и в методе Ритца, координатные функции не обязаны удовлетворять естественным граничным условиям. Для интегрирования по времени выбрана широко применяемая конечноразностная схема Кранка-Николсон [4], координатными функциями служат обобщенные функции с компактными носителями – конечными элементами [5].

Ищется слабое решение [5] задачи. Доказано [6], что классическое решение является одновременно и слабым, и что слабое решение единственно. Отсюда, однако, не следует, как этого следовало бы ожидать, что слабое и классическое решение совпадают. Дело в том [7], что слабое решение разыскивается в классе непрерывных функций и поэтому вместо межфазной границы образуется более или менее протяженная область. Чем уже эта область, тем ближе слабое решение к классическому. Но в общем случае погрешность слабого решения может быть весьма значительной. Предлагаемый метод позволяет сделать ее пренебрежимо малой.

Процесс диффузии в многофазной среде описывается следующим образом. Пусть t – время, x_k , $k = 1, K, N$ – совокупность координат точки, в общем случае криволинейных, N – размерность задачи. Искомая функция – концентрация диффундирующего элемента $c(t, x_k)$ – определяется из решения уравнения диффузии [8]

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D \nabla c) = 0, \quad (1)$$

где ∇ – оператор Гамильтона, $D(c)$ – коэффициент диффузии, представляющий собой некоторую известную функцию концентрации.

Сформулируем условия на межфазных границах. Межфазную границу представим как гладкую непересекающуюся поверхность S . Пусть M – некоторая точка на этой поверхности и n – единичная нормаль к поверхности в точке M . Направление нормали выберем так, чтобы она была направлена в сторону фазы с большим значением концентрации. Межфазная поверхность перемещается. Пусть ее скорость в точке M равна v . Обозначим область, лежащую перед поверхностью раздела знаком плюс, а область, лежащую за этой поверхностью, – знаком минус. При переходе через поверхность концентрация меняется скачком с величины c_- до величины c_+ . Закон сохранения массы при переходе через межфазную границу записывается в виде [8]

$$(c_+ - c_-) n \cdot v = -n \cdot (D \nabla c|_+ - D \nabla c|_-). \quad (2)$$

Выражение (2) представляет собой граничное условие на межфазной поверхности. Величины c_+ , c_- – постоянные, входящие в число исходных данных. Если фаз несколько, граничные условия Стефана записываются для каждой межфазной поверхности.

Помимо условий на межфазных границах функция c должна удовлетворять граничным условиям на поверхности тела. Пусть тело, в котором протекает изучаемый процесс, занимает область V , ограниченную непересекающейся поверхностью S с единичной внешней нормалью N . На части поверхности S , обозначаемой S_p , заданы главные граничные условия, а на остальной ее части, обозначаемой S_n , заданы естественные граничные условия [9]

$$S = S_p \cup S_n; \quad x_k \in S_p: c = c_p(t, x_k); \quad x_k \in S_n: N \cdot \nabla c = -\frac{j_n(t, x_k)}{D}, \quad (3)$$

где $c_p(t, x_k)$, $j_n(t, x_k)$ – заданные функции. Последняя из них представляет собой проекцию диффузионного потока $J = -D\nabla c$ на нормаль к поверхности тела.

Должно выполняться также начальное условие $t=0$: $c = c_s(x_k)$, где $c_s(x_k)$ – заданная функция координат.

Цель дальнейших преобразований – аппроксимация разрывного решения задачи непрерывным. При этом, конечно, условие Стефана (2) выпадает из числа граничных условий задачи. Но так как и уравнение (1), и граничное условие (2) представляют собой следствия одного и того же уравнения баланса массы, можно, в принципе, получить непрерывное решение, согласующееся с условием (2) со сколь угодно высокой точностью.

Решение уравнения (1) при заданных начальном и граничных условиях, а также функции $D(c)$, единственно [9]. При построении непрерывного аппроксимирующего решения функция $D(c)$ определяется неоднозначно. В интервале (c_-, c_+) ее необходимо доопределить. Каждой выбранной зависимости в упомянутом интервале будет соответствовать свое решение задачи. Анализ показал, что функция $D(c)$ в интервале (c_-, c_+) должна быть равна нулю. Именно такая зависимость принималась при рассмотрении приведенного ниже примера.

Пусть $\varphi(x_k)$ – произвольная непрерывная кусочно-гладкая функция координат. Слабая формулировка задачи [5] получается из уравнения

$$\int_V \left[\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D\nabla c) \right] \varphi dV = 0, \quad (9)$$

которое должно выполняться для всех возможных функций $\varphi(x_k)$. Согласно фундаментальной лемме вариационного исчисления [10], при этом уравнение (9) эквивалентно уравнению (1). В результате интегрирования по частям и преобразования объемного интеграла в поверхностный уравнение (9) с учетом равенства (3) преобразуется к виду

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \varphi + D \nabla c \cdot \nabla \varphi \right) dV + \int_{S_n} j_n \varphi dS + \int_{S_p} j_p \varphi dS = 0. \quad (10)$$

Здесь $j_p(t, x_k)$ – проекция диффузионного потока на нормаль к поверхности S_p , то есть там, где задано главное граничное условие. В отличие от функции $j_n(t, x_k)$ эта функция неизвестна.

Слабым решением уравнения (10) является функция $c(t, x_k)$, непрерывная в области V . В отличие от классического решения, ее производные по пространственным координатам и коэффициент диффузии D , рассматриваемый как функция пространственных координат, могут иметь разрывы первого рода. Это и позволяет получить решение задачи Стефана как слабое решение уравнения (10).

Выделим из пространства $\{\varphi\}$ подпространство функций $\{\psi\}$, обращающихся в нуль при $x_k \in S_p$. Обозначим через $\{\theta\}$ дополнение к подпространству $\{\psi\}$. Уравнение (10) при этом становится эквивалентно двум уравнениям

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \psi + D \nabla c \cdot \nabla \psi \right) dV + \int_{S_n} j_n \psi dS = 0, \quad (11)$$

$$\int_V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \theta + D \nabla c \cdot \nabla \theta \right) dV + \int_{S_n} j_n \theta dS + \int_{S_p} j_p \theta dS = 0. \quad (12)$$

Так как j_p входит только в уравнение (12), функция $c(t, x_k)$ определяется из одного уравнения (11). Затем, если это необходимо, из уравнения (12) при уже известной функции $c(t, x_k)$ находится j_p .

Из-за того, что коэффициент диффузии D является функцией концентрации, задача определения функции $c(t, x_k)$ нелинейна. Поэтому непосредственное применение обобщенного метода Галеркина к уравнению (11) приводит к системе нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка. Проще перейти в уравнениях (11), (12) к конечным разностям по времени и уже к конечноразностным уравнениям применить обобщенный метод Галеркина.

Для интегрирования по времени в настоящей работе применена конечноразностная схема Кранка-Николсон [4]. Пусть Δt – заданная длина временных интервалов. Обозначим

$$t^m = m\Delta t; \quad m = 0, 1, 2, K; \quad c^m(x_k) = c(t^m, x_k); \quad D^m = D(c^m); \quad j^m = j(t^m).$$

Для $(m+1)$ -го интервала можно записать приближенные равенства

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c^{m+1} - c^m}{\Delta t}; \quad D\nabla c = \frac{1}{2}(D^{m+1}\nabla c^{m+1} + D^m\nabla c^m); \quad j = \frac{1}{2}(j^{m+1} + j^m),$$

где величины с индексом m – значения в начале интервала – известны. Уравнения (11), (12) преобразуются к виду

$$\int_V \left(D^{m+1}\nabla c^{m+1} \cdot \nabla \psi + \frac{2c^{m+1}}{\Delta t} \psi \right) dV = - \int_{S_n} (j_n^{m+1} + j_n^m) \psi dS - \int_V \left(D^m\nabla c^m \cdot \nabla \psi - \frac{2c^m}{\Delta t} \psi \right) dV, \quad (13)$$

$$\int_{S_p} j_p^{m+1} \theta dS = - \int_{S_p} j_p^m \theta dS - \int_{S_n} (j_n^{m+1} + j_n^m) \theta dS - \int_V \left[\frac{2(c^{m+1} - c^m)}{\Delta t} \theta + (D^{m+1}\nabla c^{m+1} + D^m\nabla c^m) \cdot \nabla \theta \right] dV, \quad (14)$$

где величины, стоящие в правых частях уравнений, известны. Получаемые в результате решения уравнений (13), (14) функции с индексом $(m+1)$ служат начальными значениями для следующего интервала.

Уравнения (13), (14) решаются обобщенным методом Галеркина [3]. Пусть $\psi_{(i)}$ – базис подпространства $\{\psi\}$. Функции $\psi_{(i)}$ называются координатными функциями [3]. Решение задачи ищется в виде

$$c^{m+1} = w^{m+1} + \sum_{i=1}^{\infty} a_{(i)}^{m+1} \psi_{(i)}(x_k), \quad (15)$$

где функция $w^{m+1}(x_k)$ задана и подчинена требованию

$$x_k \in S_p: w^{m+1}(x_k) = c_p(t^{m+1}, x_k).$$

При этом главные граничные условия (3) удовлетворяются. В отличие от классического метода Галеркина разложение (15), как и в методе Ритца, не обязано удовлетворять естественным граничным условиям.

Так как любой элемент подпространства $\{\psi\}$ представляет собой линейную комбинацию базисных элементов, достаточно, чтобы уравнение (13) было справедливо для всех координатных функций $\psi_{(l)}$, $l = 1, 2, K$. После подстановки разложения (15) в уравнение (13) и последующего интегрирования для всех функций $\psi_{(l)}$ получается бесконечная система уравнений относительно коэффициентов разложения $a_{(i)}^{m+1}$. В результате ее решения находится функция $c^{m+1}(x_k)$. Отметим, что эта система уравнений нелинейна. Чтобы ее линеаризовать, можно, как это сделано в настоящей работе, ввести итерационный процесс для определения D^{m+1} ,

положив в первом приближении $D^{m+1} = D^m$. При достаточно малом шаге Δt можно обойтись без последующих итераций.

После того как определена функция $c^{m+1}(x_k)$, находится функция $j_p^{m+1}(x_k)$. Пусть $\theta_{(i)}$ – базис подпространства $\{\theta\}$. Функция $j_p^{m+1}(x_k)$ ищется в виде

$$j_p^{m+1} = \sum_{i=1}^{\infty} b_{(i)}^{m+1} \theta_{(i)}(x_k), \quad x_k \in S_p.$$

Требование, чтобы уравнение (14) выполнялось для каждой координатной функции $\theta_{(i)}$, $i=1,2,K$, приводит к системе линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов разложения $b_{(i)}^{m+1}$.

В настоящем исследовании для решения уравнений (13), (14) применялся метод конечных элементов [5]. Координатными функциями в нем являются обобщенные функции с компактными носителями – конечными элементами. В приведенном ниже примере расчета использованы простейшие элементы [5] – отрезки прямой с узлами на концах.

В качестве примера применения предложенного метода рассмотрено моделирование процесса фазообразования в системе никель-титан при температуре 900°C . Концентрационные диапазоны существования фаз приведены в Таблице 1 [11].

Таблица 1. Промежуточные фазы системы $Ti-Ni$ и диапазоны изменения концентрации никеля в них

№ фазы	1	2	3	4	5
Фаза	Ni	TiNi ₃	TiNi	Ti ₂ Ni	Ti
Диапазон концентраций	1 – 0,892	0,78 – 0,708	0,523 – 0,485	0,40 – 0,292	0,085 – 0

Значение коэффициента диффузии принимается равным $D = 9,43 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ [12]. Длина пространственного интервала $l = 120$ мкм. На границах интервала диффузионный поток считается равным нулю. Начальное условие имеет вид

$$c_s(x) = \begin{cases} 1, & x \in [0,60) \\ 0, & x \in [60,120] \end{cases}$$

Относительная погрешность расчета $< 10^{-3}$ достигнута при разбиении пространственного интервала на 2000 конечных элементов и шаге по времени $\Delta t = 10^{-2}$ с. Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 1. Как следует из графиков, изображенных на этом рисунке, фазы 2-4 возникают в самом начале диффузионного процесса. Их дальнейший

рост происходит с различными скоростями и сопровождается уменьшением исходных фаз 1, 5. Кинетика изменения количеств фаз в ходе диффузионного их взаимодействия находится в хорошем соответствии с данными рентгеновского фазового анализа, приведенными в работе [1].

Свидетельством эффективности предложенного метода расчета является тот факт, что даже для момента времени $t = 8$ часов, то есть через 2,88 млн. шагов по времени, фазовые границы не расплываются и диапазоны изменения фаз соответствуют заданным интервалам.

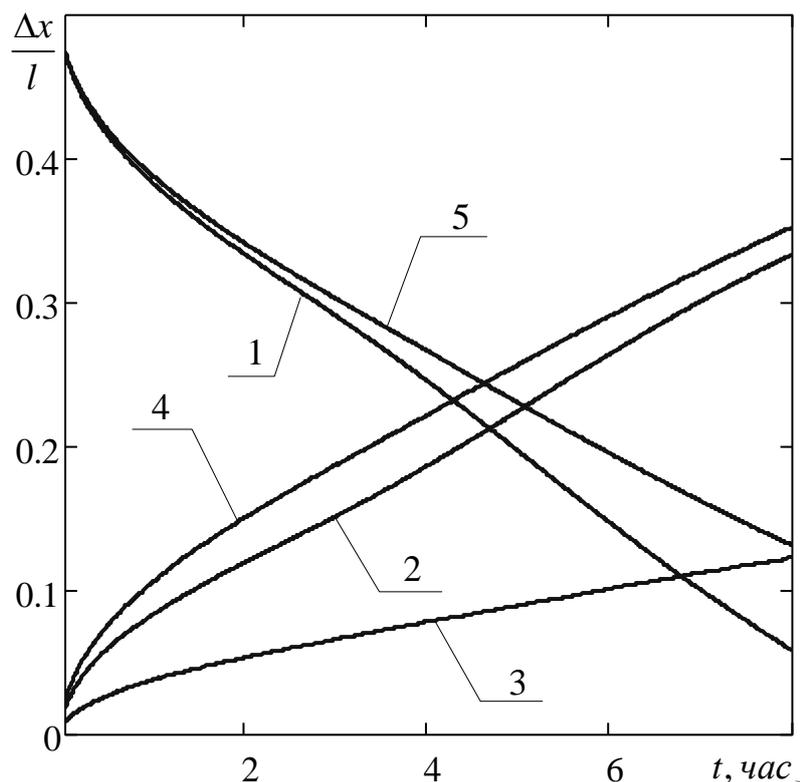


Рис. 1. Зависимости относительной ширины фаз от времени; 1 - 5 — номера фаз, соответствующие данным Таблицы

Библиографический список:

1. **Касимцев, А.В.** Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов / А.В. Касимцев, В.В. Жигунов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — №3. — С. 5-11.
2. **Самарский, А.А.** Вычислительная теплопередача / А.А. Самарский, П.Н. Вабищевич. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 784 с.
3. **Михлин, С.Г.** Вариационные методы в математической физике / С.Г. Михлин. — М.: Наука, 1970. — 512 с.
4. **Рихтмайер, Р.Д.** Разностные методы решения краевых задач / Р.Д. Рихтмайер, К. Мортон. — М.: Мир, 1972. — 418 с.
5. **Зенкевич, О.** Конечные элементы и аппроксимация / О. Зенкевич, К. Морган. — М.: Мир, 1986. — 318 с.

6. **Каменомостская, С.Л.** О задаче Стефана / С.Л. Каменомостская // Математический сборник. – 1961. – Т. 53 (95). – № 4. – С. 489-514.
7. **Мейрманов, А.М.** Задача Стефана / А.М. Мейрманов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 239 с.
8. **Любов, Б.Я.** Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я. Любков. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
9. **Курант, Р.** Уравнения с частными производными / Р. Курант. – М.: Мир, 1964. – 830 с.
10. **Курант, Р.** Методы математической физики: в 2 т. / Р. Курант, Д. Гильберт. – М.: Гостехиздат, 1951. Т. 1. – 538 с.
11. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин; под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. – 872 с.
12. **Bastin, G.F.** Diffusion in the titanium-nickel system: II. Calculations of chemical and intrinsic diffusion / G.F. Bastin, G.D. Rieck // Metallurgical Transactions B. – 1974. – V. 5. – № 8. – P. 1827-1831.

УДК 536.7:539.219.3:620.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ ФАЗ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

В.В. Жигунов, А.А. Алёхина

Тульский государственный университет

300600, Тула, пр. Ленина, 92

info@tsu.tula.ru

Аннотация: Методами неравновесной нелинейной термодинамики получены условия возникновения фаз, отсутствующих на равновесной диаграмме состояний бинарной системы, при диффузионном взаимодействии интерметаллидов.

Ключевые слова: *неравновесная нелинейная термодинамика, диссипативные фазы, диффузионные взаимодействия, микрокристаллы, интерметаллиды.*

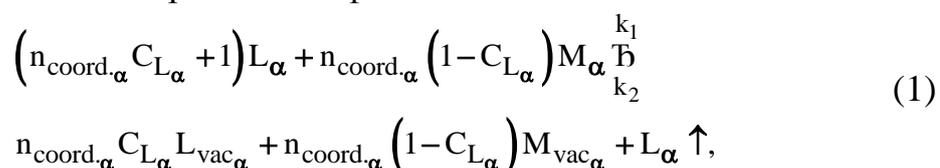
При получении микро- и нанокристаллов интерметаллидов могут происходить структурные изменения, повышающие уровень метастабильности состояния системы, к которым следует отнести, например, изменение степени ближнего и дальнего упорядочения, возникновение напряжений в диффузионной зоне и т.п. Так как условия диффузии атомов в равновесной решетке и в материале, в котором происходят структурные изменения и фазовые переходы, неодинаковы, в диффузионной зоне имеют место различные неравновесные явления [1]: концентрации элементов на границе раздела фаз могут отличаться от равновесных значений, наблюдается не параболический, а линейный закон роста фаз, отсутствуют некоторые фазы, имеющиеся на равновесной диаграмме состояний.

Рассмотрим возможность реализации противоположного эффекта, заключающегося в возникновении при неквазиравновесной релаксации диффузионно взаимодействующих систем фаз, отсутствующих на равновесной диаграмме состояний [2]. Для этого воспользуемся подходом к изучению структурообразования в системах, находящихся вдали от термодинамического равновесия, развитым в работах [3, 4].

Введем, прежде всего, формализм квазихимических реакций образования неравновесных конфигураций. Пусть имеется диффузионная система упорядоченных при температуре взаимодействия α - и β - фаз бинарной системы L – M. Предполагается, что в исследуемой системе имеются градиенты химических потенциалов, то есть концентрации атомов L и M в обеих исходных фазах отличаются от граничных по равновесной диаграмме состояний. Будем считать, что система находится в термостате при температуре T и постоянном внешнем давлении p. На достаточном удалении от межфазной границы диффузионный процесс считаем удовлетворяющим условиям квазиравновесия и подчиняющимся

законам линейной термодинамики. Равновесным состоянием рассматриваемой системы будет являться состояние полной гомогенности, при котором все градиенты химических потенциалов в любой точке системы станут равны нулю.

В слое, включающем в себя межфазную границу, следует ожидать развития ряда процессов, таких как генерация неравновесных вакансий, возникновение дислокаций и дефектов упаковки, способствующих уменьшению свободной энергии системы. Любую релаксацию системы к равновесию, выражающуюся в образовании дефектов решетки, при постоянных концентрациях реальных компонентов в локальном объеме будем называть квазихимической реакцией. Так, например, реакцию образования вакансии в подрешетке L фазы α можно записать в виде:



где $L_{\alpha} \uparrow$ означает появление атома L в объеме решетки, не участвующем в реакции; $n_{\text{coord.}\alpha}$ – координационное число решетки фазы α ; $L_{\text{vac}\alpha}$ – атомы компонента L, находящиеся в первой координационной сфере относительно вакансии, k_1 и k_2 – кинетические постоянные реакции.

Выражение для сродства к реакции образования неравновесной вакансии в подрешетке атомов L фазы α запишем в виде:

$$\begin{aligned} A_{\text{vac}L\alpha} = & \mu_{L\alpha}(\Omega^*) (n_{\text{coord.}\alpha} C_{L\alpha} + 1) + \mu_{M\alpha}(\Omega^*) n_{\text{coord.}\alpha} (1 - C_{L\alpha}) - \\ & - \mu_{L\text{vac}\alpha}(\Omega) n_{\text{coord.}\alpha} C_{L\alpha} - \mu_{M\text{vac}\alpha}(\Omega) n_{\text{coord.}\alpha} (1 - C_{L\alpha}) - \mu_{L\alpha}(\Omega), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mu_{L\alpha}(\Omega^*)$ – химический потенциал напряженного кристалла, $\mu_{L\text{vac}\alpha}(\Omega)$ – химический потенциал атома L, находящегося вблизи вакансии решетки α с равновесным значением атомного объема Ω , $\mu_{L\alpha}(\Omega)$ – химический потенциал атомов L, находящихся в решетке α с равновесным значением их атомного объема.

Запишем выражение для скорости реакции образования неравновесных вакансий:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{vac}L\alpha} = & k_1 C_{L\alpha}^{(n_{\text{coord.}\alpha} \cdot C_{L\alpha} + 1)} (1 - C_{L\alpha})^{n_{\text{coord.}\alpha}} (1 - C_{L\alpha}) - \\ & - k_2 C_{L\alpha}^{n_{\text{coord.}\alpha} \cdot C_{L\alpha}} (1 - C_{L\alpha})^{n_{\text{coord.}\alpha}} (1 - C_{L\alpha}) C_{\text{vac}L\alpha}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $C_{\text{vac}L\alpha}$ – концентрация вакансий в реакционном объеме.

Аналогичным образом могут быть записаны уравнения для квазихимических реакций образования других неравновесных дефектов.

Принципиальным в данной постановке задачи является то, что все атомы компонента L в решетке фазы α разделяются на атомы L_{α}^o , принадлежащие идеальной L -подрешетке фазы α и атомы L , имеющие энергии связи, отличные от энергии связи L_{α}^o , и принадлежащие к различным конфигурациям атомов. Переход атома (или группы атомов) L из идеальной решетки α в какую-либо конфигурацию атомов и представляет собой квазихимическую реакцию.

Введение формализма квазихимических реакций позволяет рассматривать бинарную систему как многокомпонентную, причем появление гипотетических компонентов означает отклонение системы от квазиравновесия. И, наоборот, в связи с тем, что время образования неравновесных конфигураций гораздо меньше характерных времен диффузии, отклонение локальных параметров системы от их равновесия для данных значений концентраций компонентов приводит к появлению гипотетических компонентов.

Уравнение баланса для числа частиц системы при наличии квазихимических реакций имеет вид

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} J_k + \sum_r \nu_{kr} \omega_r, \quad (4)$$

где c_k – концентрации k -го компонента; J_k – поток k -го компонента; ν_{kr} – стехиометрия k -го компонента в r -ой реакции; ω_r – скорость r -ой реакции.

Для анализа устойчивости термодинамического состояния в качестве функции Ляпунова рассматривалась вторая вариация свободной энергии

$$\frac{1}{2} \delta^2 G = \int_{V_0} dV \sum_k \sum_{k'} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_{k'}} \right) \delta c_k \delta c_{k'} + \int_{V_0} dV \left[-\delta s \delta T + \delta v \delta p + \sum_j \delta F_j \delta \gamma_j \right] \geq 0, \quad (5)$$

где F_j – механические силы, сопряженные с параметрами γ_j , которые представляют собой параметры дальнего и ближнего упорядочения.

Так как на достаточном удалении от межфазной границы процесс является квазиравновесным, можно выделить область V_0 , на границах которой в любой момент времени отклонения всех макропараметров системы от их квазиравновесных значений равны нулю, поэтому имеем задачу со стационарными граничными условиями. Варьируя уравнения баланса (4), пользуясь теоремой Гаусса при учете стационарных граничных условий, получим критерий эволюции системы в виде

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \delta^2 G = \int_{V_0} dV \sum_k \left[\delta J_k \nabla \delta \mu_k + \sum_r \delta \omega_r \nu_{kr} \delta \mu_k \right]. \quad (6)$$

Первый член в критерии эволюции ответственен за диффузию, он неполюжителен, поскольку диффузия приводит к уменьшению градиента

химических потенциалов. Второй член ответственен за квазихимические реакции образования неравновесных дефектов и является неотрицательным, так как появление неравновесных дефектов локально увеличивает свободную энергию системы. Поэтому для того, чтобы система сошла с квазиравновесного термодинамического пути, необходимо чтобы первый член был меньше второго. Достаточным условием является равенство нулю диффузионного члена в критерии эволюции и неравенство нулю реакционного члена в области фазовой границы

$$\begin{cases} \nabla|_{\Gamma_{\alpha,\beta}} \delta\mu_k = 0; \\ \delta\mu_k \neq 0, \end{cases} \quad (7)$$

что эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial c_k} \Big|_{\alpha\Gamma} \lambda_\alpha + \frac{\partial \Omega}{\partial c_k} \Big|_{\beta\Gamma} \lambda_\beta \right) \delta\Omega + \left(\frac{\partial F_{\eta_\alpha}}{\partial c_k} \Big|_{\alpha\Gamma} - \frac{\partial F_{\eta_\beta}}{\partial c_k} \Big|_{\beta\Gamma} \right) \delta\eta + \left(\frac{\partial F_{\sigma_\alpha}}{\partial c_k} \Big|_{\alpha\Gamma} - \frac{\partial F_{\sigma_\beta}}{\partial c_k} \Big|_{\beta\Gamma} \right) \delta\sigma = 0, \quad (8)$$

где F – механические силы, сопряженные с параметрами дальнего η и ближнего σ упорядочения в фазах α и β ; Ω – атомный объем; λ_α и λ_β – коэффициенты объемного расширения фаз α и β .

Анализ этих соотношений показал, что условиями появления переходной фазы с симметрией, отличающейся от симметрий фаз, породивших ее, следует считать присутствие, наряду с градиентом концентраций, градиента атомного объема, уводящего систему с квазиравновесного термодинамического пути, и наличие у взаимодействующих фаз сверхструктур дальнего порядка при температуре диффузионного взаимодействия. Развитие в данной работе нелинейное термодинамическое описание диффузионного взаимодействия двухкомпонентных упорядоченных фаз, основанное на методе квазихимических реакций образования неравновесных дефектов, позволило объяснить механизм зарождения промежуточной фазы при диффузионном взаимодействии микрокристаллов β и γ' - фаз системы никель – алюминий [2].

Библиографический список:

1. Гегузин, Я. Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1979. – 344 с.
2. Жигунов, В.В. Диффузионное взаимодействие β и γ' – фаз системы Ni – Al / В.В. Жигунов, А.П. Мокров, А.Ю. Безуглов, К.П. Гуров // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 285. – № 1. – С. 113-115.
3. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
4. Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах / В. Эбелинг. – М.: Мир, 1979. – 279 с.

УДК 542.42: 546.792

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ НИТРАТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫМИ
ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**

А.П. Зажогин, Д.С. Умрейко*, А.И. Комяк, А.А. Зажогин
Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
*НИИ ПФП им. А.Н. Севченко
220108, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7
zajogin_an@mail.ru

Аннотация: Спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего микро количества уранилнитрата с органическими лигандами, при воздействии на него последовательных сдвоенных мощных лазерных импульсов показали возможность формирования определенного ионного, атомного и молекулярного состава плазмы и форм оксидов урана в ней, используя органические лиганды с различным количеством метильных групп в них.

Ключевые слова: атомный спектральный анализ, оксиды урана, уранилнитрат, интенсивность линий, пористые тела, органические лиганды.

Более четверти века назад было предложено применять распыленные в активной газовой среде мелкодисперсные урансодержащие частицы для преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения [1-3].

Применение мелкодисперсных урансодержащих частиц по сравнению с традиционно применяющимися методами гетерогенной ядерной накачки активных газовых сред может повысить долю энергии, выносимой осколками деления из конденсированной фазы в газовую среду, в десять и более раз. Это создает предпосылки для повышения эффективности преобразования ядерной энергии в энергию оптического излучения.

Из-за чрезвычайно сложных технических проблем и жестких требований к ядерной безопасности при работе с радиоактивными аэрозолями экспериментально такой метод ядерно-оптического преобразования энергии практически не исследован.

В то же время, согласно [2] исследования влияния мелкодисперсных частиц на протекание кинетических процессов в плазме инертных газов, возбуждаемых осколками деления, представляют значительный научный интерес с точки зрения перспектив использования аэрозольных сред в качестве лазерно-активных сред для лазеров с ядерной накачкой (ЛЯН). Для эффективной работы таких систем необходимо использование мелкодисперсных частиц с радиусом порядка 10 нм, за счет существенного уменьшения ослабления излучения крупными пылевыми частицами. В

работе этих же авторов [3], отмечается, что наиболее перспективным для применения в активных средах лазеров с ядерной накачкой представляется использование нанокластеров диоксида урана и металлического урана, несколько хуже других его форм (окси-закиси урана, трехокси урана). В работе [4] предложен состав активной среды, представляющей собой газовую смесь из аргона и ксенона в соотношении 200:1 при давлении от 0,5 до 1 атм при комнатной температуре с добавкой пыли с размерами пылинок примерно равных 20 нм из металлического урана или его химических соединений. Концентрация пыли изменяется в пределах от 10^{10} до 10^{13} см⁻³.

Соединения урана с кислородом являются наиболее прочными и термодинамическими устойчивыми его соединениями и имеют весьма важное значение в технологии производства ядерного горючего. Разработан ряд технологически хорошо отработанных методов их получения из различных соединений урана [5].

В то же время, следует отметить, что получение нанокластеров окислов урана из уранатов аммония связано с рядом трудностей технологического и аппаратурного характера. Средний размер получаемых частиц, как правило, не менее 100 нм, которые при этом быстро слипаются в агрегаты с размерами частиц вплоть до 100-200 мкм [5]. Физические свойства трехокси урана получаемой из уранилнитрата зависят от температуры прокаливания и скорости подъема температуры [5]. Медленное и быстрое нагревание гексагидрата нитрата уранила при температуре 350-400 °С приводит к образованию трехокси урана с насыпным весом 2,8-4,2 г/см³ соответственно. Размер кристаллов трехокси урана колеблется в пределах около одного микрона. Все отмеченные закономерности разложения уранилнитрата характерны для статических условий.

Окисление UO_2 на воздухе до форм U_3O_7 и U_3O_8 , интенсивно изучалось за последние 40 лет вследствие особой важности сухого хранения оксида урана и последующего захоронения отработанного ядерного топлива, хранения порошка и т.д. Несмотря на многочисленные исследования метастабильных фаз, их структура на сегодняшний день достаточно точно не установлена [6]. При очень высокой дисперсности двуокись урана пирофорна.

Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы. Одним из перспективных способов получения нанопорошков оксидов урана может быть способ, основанный на процессе воздействия импульсов лазерного излучения на

пористые тела, содержащие в себе различные соединения нитратов уранила. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков, как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава, а также в ряде случаев при наличии восстановительной атмосферы, по-видимому, и чистого урана.

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). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры с диаметром пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8×8 мм² наклеивался на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносилось по 25 мкл растворов солей уранилнитрата с органическими растворителями большой донорной способности (диметилформамидом (ДМФА), диметилсульфоксидом (ДМСО) и гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА)). Выбор указанных органических соединений обусловлен тем, что при взаимодействии с гексагидратом уранилнитрата они полностью вытесняют воду из первой координационной сферы уранила и при высокой температуре будут разлагаться на составляющие и поддерживать более восстановительную атмосферу, чем вода. То есть в данном случае можно предполагать образование урансодержащих нанокластеров с наименьшим содержанием кислорода.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектromетрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с высушенными растворами нитратов уранила с органическими лигандами в атмосфере воздуха при энергии импульсов излучения 50 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами от 0 до 20 мкс. При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл исследуемого раствора с концентрацией урана 5 %. Диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила примерно 100 мкм.

На рис. 1 приведены зависимости интенсивности ионной линии урана в спектрах от интервала между импульсами для исследуемых соединений уранилнитрата.

При анализе приведенных спектров обращает на себя внимание низкая интенсивность линий в спектре комплекса уранилнитрата с ГМФТА. Отмеченное отличие в какой-то мере согласуется с тем фактом, что количество метильных групп (органическая составляющая) в ГМФТА в три раза превышает количество таких групп в ДМФА и ДМСО. Для более подробного изучения этого вопроса нами были изучены спектры в области проявления линий циана, так как при наличии большого количества углерода в приповерхностной плазме в воздушной атмосфере идет его интенсивное образование. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности линии циана CN 388,34 нм в спектрах указанных соединений.

Из сопоставления кривых видно, что интенсивность полосы циана в спектрах комплексов уранилнитрата с ГМФТА существенно выше по сравнению с остальными. Это в какой-то мере соответствует изменению состава окружающей атмосферы, в сторону более восстанавливающего характера ее.

Плазмохимический метод получения УДП (ультрадисперсный порошок) оксидов урана обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Кроме того, температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-3} – 10^{-7} с). Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

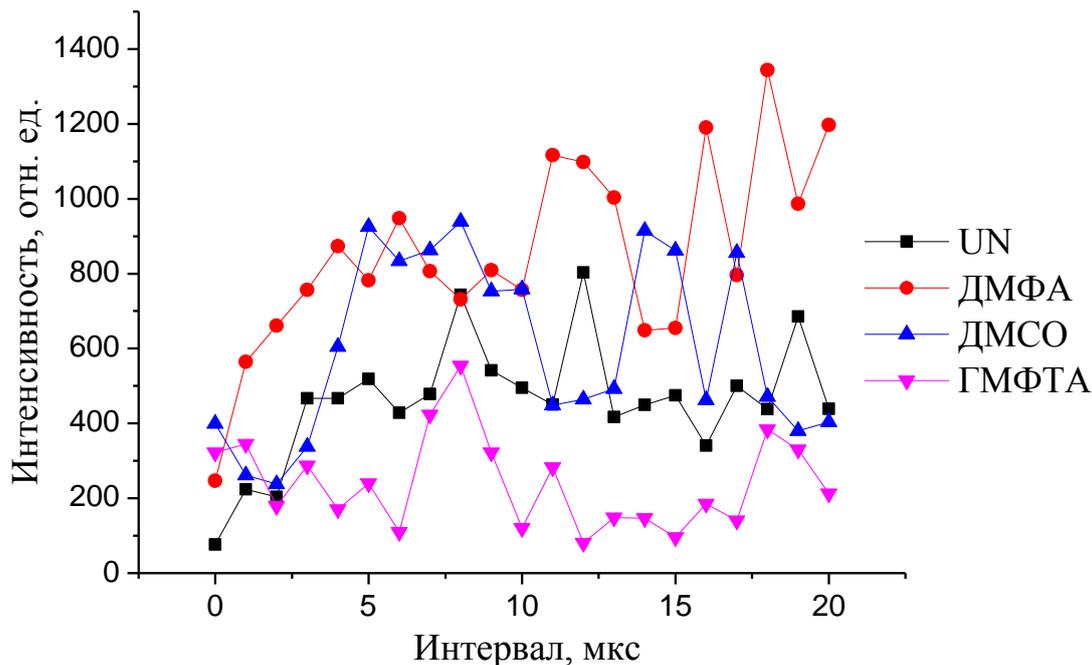


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии U II ($\lambda = 385,958$ нм) в спектрах уранилнитрата с органическими лигандами от интервала между лазерными импульсами

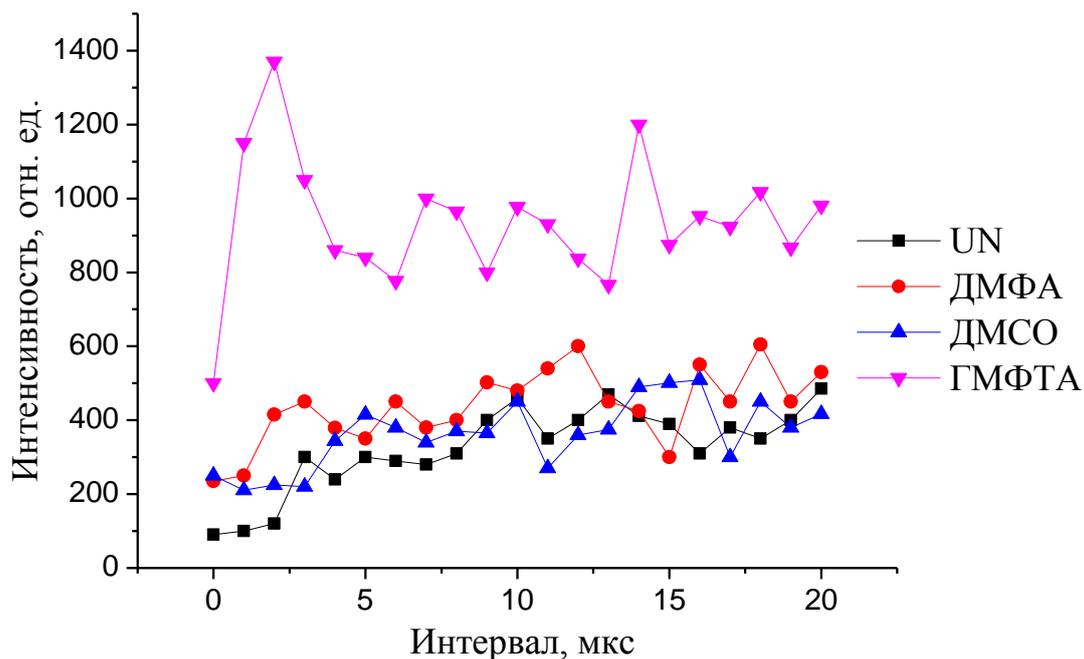


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы циана с $\lambda = 388,34$ нм в спектрах уранилнитрата с органическими лигандами от интервала между лазерными импульсами

Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной плазме характеризуется чрезвычайно высокими скоростями охлаждения высокотемпературного состояния реакционной системы; она существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения

ультрадисперсных порошков. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования изученных соединений, помещенных в пористую среду с последующим воздействием на них сдвоенными лазерными импульсами для получения нанокластеров урана и его оксидов непосредственно в объеме лазерной трубки. Изменяя энергию и интервал между импульсами возможно будет управлять концентрацией наночастиц в активной зоне лазера.

Библиографический список:

1. **Miley, G.H.** Fission reactor pumped laser: History and prospects / G.H. Miley, D. McArthur, R. DeYuong, M. Prelas. // Proceedings Conferences 50 Years with nuclear fission, Washington (25-28 April 1989). – Washington, D.C. and Gaithersburg, Maryland: National Academy of Sciences, and National Institute of Standards and Technology, 1989. – P. 333-342.
2. **Будник, А.П.** Математическое моделирование кинетических процессов в гелий-аргоновой ядерно-возбуждаемой плазме, содержащей нанокластеры химических соединений урана / А.П. Будник, В.А. Косарев. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2011. – Т. 11. [www.chemphys.edu.ru / 2011-02-01-004.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/2011-02-01-004.pdf).
3. **Будник, А.П.** Математическое моделирование кинетических процессов в гелий-аргоновой ядерно-возбуждаемой плазме, содержащей нанокластеры химических соединений урана / А.П. Будник, В.А. Косарев, В.П. Лунев. // Препринт ФЭИ-3141. Обнинск, 2008. – 23 с.
4. **Будник, А.П.** Расчетно-теоретические исследования методом Монте-Карло оптических и нейтронно-физических свойств аргон-ксеноновой газовой среды, содержащей нанокластеры урана и его химических соединений / А.П. Будник, В.П. Лунев. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2011. – Т. 11. [www.chemphys.edu.ru / 2011-02-01-006.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/2011-02-01-006.pdf).
5. **Шевченко, В.Б.** Технология урана / В.Б. Шевченко, Б.Н. Судариков. – М.: Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники, 1961. – С. 250-253.
6. **Петрунин, В.Ф.** Стабильность ультрадисперсных порошков оксидов урана при герметичном хранении и температурной обработке / В.Ф. Петрунин, А.Ф. Федотов // Научная сессия МИФИ-2006. Т. 9: Молекулярно-селективные и нелинейные явления и процессы. Перспективные наукоемкие технологии. Физика, химия и компьютерная разработка материалов. Физическая химия растворов. Ультрадисперсные (нано-) материалы. – М.: Издательство: НИЯУ МИФИ, 2006. – С.198-199.

УДК 548.52+531.3+681.782.473

МЕХАНИЗМ, КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ВЫРАЩИВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ¹

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13*

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1
kidyarov@isp.nsc.ru*

Аннотация: Цель данной работы заключается в дальнейшем развитии теории и методов изучения кинетики, механизма образования и роста кристаллов; в системном экспериментальном исследовании кристаллогенезиса; в системном анализе накопленных знаний о взаимосвязи структурно-физических свойств кристаллов и жидкой фазы со спецификой процессов их образования и роста; в прогнозировании на этой основе обобщенных методов априорного дизайна и выращивания совершенных неорганических кристаллов, в том числе с созданием новых оригинальных методов получения некоторых известных и новых ацентричных кристаллов для фундаментальной и прикладной физики.

Ключевые слова: *нелинейно-оптические кристаллы (НЛО кристаллы), центросимметричные кристаллы (ЦС кристаллы), нецентросимметричные кристаллы (НЦС кристаллы), кристаллический зародыш, рост и выращивание кристаллов.*

Глава I. Информационный и системный анализ взаимосвязи «состав – структура-свойство» оксидных кристаллов

1.1. Общие аспекты систематизации и эмпирического дизайна новых материалов. Для современного материаловедения требуется априорный дизайн веществ и материалов, предвидение их химического и композиционного состава, реальной микро- и макроструктуры, зависимости свойств от этих факторов, а также дизайн технологий получения материалов с заданными свойствами. Первичной таксономией кристаллов по структурно-физическим свойствам является разбиение их множества на 32 точечные группы симметрии с выделением на схеме групп кристаллов, обладающих идентичным набором физических свойств [1-3]. Кроме того, задачи конкретного дизайна материалов требуют детального установления взаимосвязей основной триады материаловедения «состав-структура-свойство» [4-11].

1.2. Взаимосвязь «структура-свойство» для кристаллов сформулирована в принципе Неймана [1]. Однако первые варианты схемы не учитывали ЦС – фаз, их сегнетоэластичных, ферромагнитных и сегнетомагнитных

¹ Материал составлен на основе автореферата на соискание научной степени доктора физико-математических наук

свойств. На рис. 1 построена полная версия схемы с разбиением всех 32 точечных симметрий на 9 аффинных групп кристаллов, обладающих идентичным набором физических свойств, и на 7 сингоний. Зная структуру, по схеме можно указать набор основных физических свойств кристаллов [6,8].

1.3. Структурно- химические Кларки (СХК) кристаллов элементов и оксидов (ТОК). Составление Таблиц распространенности различных структур неорганических кристаллов выполнено нами для элементов, и НЦС оксидов [6].

1.4 Систематизация ацентричных бинарных (БОК) и тройных оксидных кристаллов. Состав ТОК обозначен формулами $M_n M_m E_p O_t$, $M_n E_m E_p O_t$, или $E_n E_m E_p O_t$. Здесь катионы E и M удовлетворяют следующим соотношениям длин связей: $123\text{пм} < L(E-O) \leq 202\text{пм} < L(M-O)$. На карте кратчайших длин химических связей (ДХС, L) дано расположение точек НЦС – фаз согласно Таблицам, включающих сведения о составе, структуре, L, и $\chi^{(2)}$ для > 900 БОК, рис. 2а. Точки БОК, имеющие величину $\chi^{(2)} > 0,05$ пм/В, образуют розетку из двух эллипсов с фокальными осями, пересекающимися в ее фокусе. Эллипсы разделяются на три характерные области: общую часть (1-«луковицу»), левую (2) и правую (3) части эллипсов вне луковицы.

Вверху «луковицы» расположены полярные ($C_{6v} - ZnO$, $\chi^{(2)} \sim 7$ пм/В, и $C_s - TeSeO_2$, $\chi^{(2)} \sim 8$ пм/В), а в центральной круговой части неполярные пьезоэлектрики $(D_3) E_n^1 E_m^2 O_t$ типа ($\chi^{(2)} < 0,5$ пм/В), рис. 2а. Кристаллы с высоким значением $\chi^{(2)}$ (темные точки, $5 < \chi^{(2)} < 155$ пм/В) располагается в области «3» эллипсов.

На рис. 2b показана розетка из трех эллипсов «ацентричности» для кристаллов иодатов $M_m E_n I_p O_t$, к которым добавлены два вспомогательных эллипса (IV-V), упрощающих построение, и четыре малых круга (1, 7, 11). Они разделяют розетку на 6 характерных областей (12 суб - областей), так что кристаллы с высокой величиной $\chi^{(2)}$ находятся в субобластях 4, 6, и 9.

Верхняя огибающая линия функции $\chi^{(2)} = f(L)$ для БОК является немонотонной вследствие разнообразия структур, а также наличия в кристаллах либо π – связей ($123 < L < 162$ пм), либо σ – связей ($165 < L < 196$ пм), рис.3. Видно резкое возрастание $\chi^{(2)}$ при $L > 165$ пм для БОК и ТОК I-III групп, где элементом E являются $Te^{+4}, V^{+4}, I^{+4}, Nb^{+5}, Ta^{+5}$, или Ti^{+4} . Путеводной «звездой» в дизайне перспективных материалов является подобие многих оксидных соединений, их «генетическая» связь с уже найденными эффективными материалами.

VII 432													
										m3m		К	С
										m3			
										6/m		Г	И
										6/mmm			
										4/m		Т	Н
										4/mmm			
										3m		Тр	О
										3			
										mm2		Р	Н
										222			
										2/m		М	И
										2			
										m		Тк	Я
										1			
										1			
п с нфм см с Σ п п с с п,фм нфм фм I II – с IIIсм, 1/г IV- 1/г V VI- п										нфм фм фм нфм VIII- СЭЛ IX- ПЭЛ			
ЭМ Оптически активные										Н- ФМ ФМ Н- ФМ			
Полярные – F Неполярные - P НЦС – кристаллы ПЭ, НЛО, ЭО										ЦС - кристаллы			
СВОЙСТВА													

Рис.1. Классификация кристаллов по свойствам и симметрии:

С – сингония кристаллов: К – кубические, Г – гексагональные, Т – тетрагональные, Тр – тригональные, Р – ромбические, М – моноклинные, Тк – триклинные. F – полярные сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики; P – неполярные пьезоэлектрики, ЭО – электрооптические, ОА – оптически активные, ЭМ – энантиоморфные, Σ – все ацентричные свойства, СЭЛ, (с) – сегнетоэластики; ПЭЛ, (п) – параэластики, ФМ, (ф) – потенциальные ферромагнетики, Н-ФМ, (нфм) – неферромагнетики; СМ – сегнетомагнетики, 1/г – лево-/право-вращающие. Точечная линия ограничивает поле сегнетоэластиков. Штриховая линия – поле потенциальных ферромагнетиков. Штрихпунктирная линия – поле сегнетомагнетиков

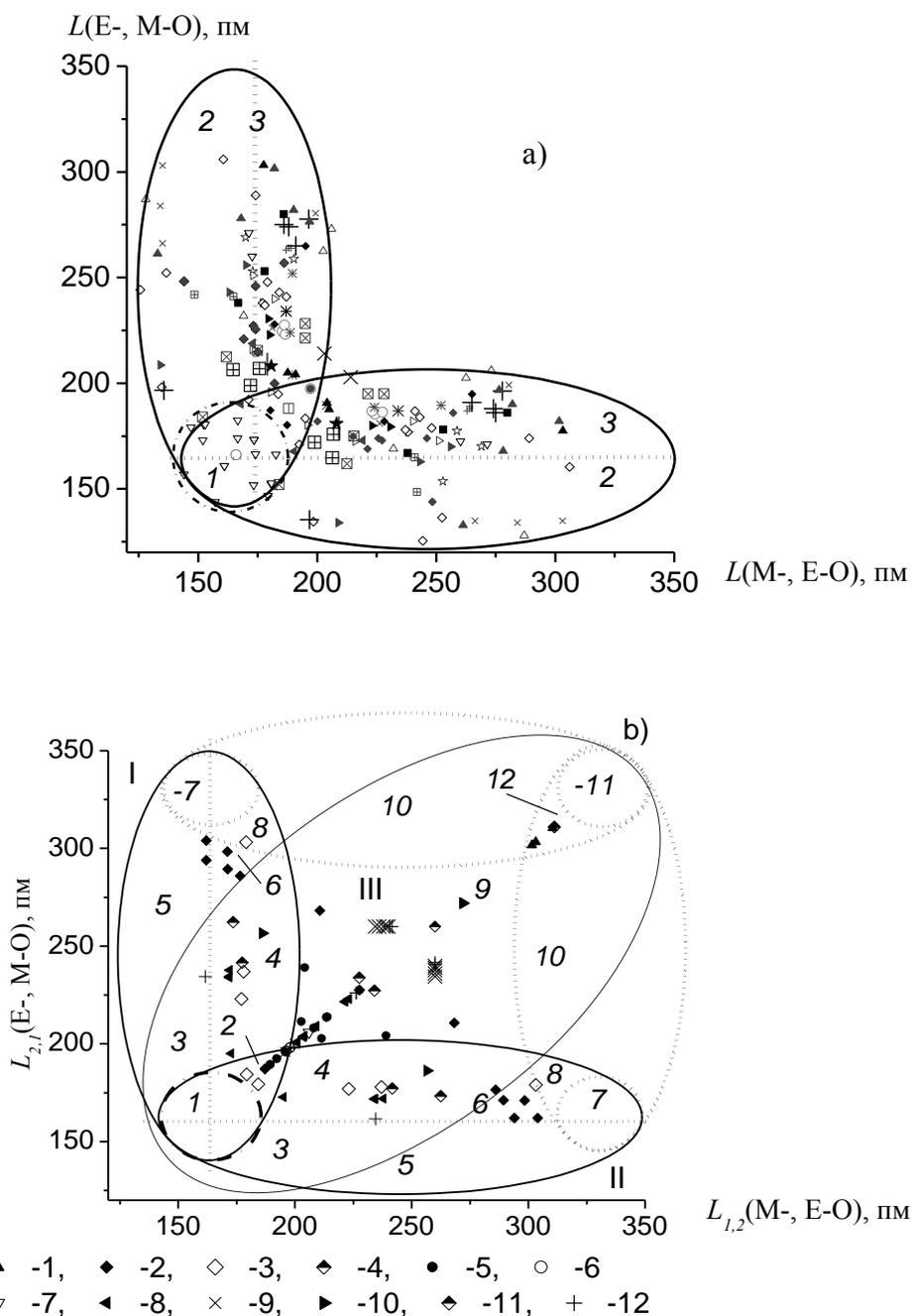


Рис.2. Эллипсы «ацентричности» оксидов. а) БОК, обладающие измеримыми НЛО – свойствами. Полярные кристаллы: ○ – C_{6v} , □ – C_{4v} , Δ – C_{3v} , ◊ – C_{2v} , l- C_3 , ▷ – C_2 ($0,05 < \chi^{(2)} < 1,6$ пм/В); ● – C_{6v} , +□ – C_{4v} , ▲ – C_{3v} , ◆ – C_{2v} , ▶ – C_s , ★ – C_6 , ► – C_2 ($1,6 < \chi^{(2)} < 10$ пм/В); ■ – C_{4v} , ▲ – C_{3v} , ◆ – C_{2v} , ★ – C_6 , ► – C_2 ($10 < \chi^{(2)} < 55$ пм/В). Неполярные кристаллы: ▤ – T, □ – D_4 , ▽ – D_3 , × – D_2 , ⊠ – T_d , ▽ – D_{3h} ($0,05 < \chi^{(2)} < 1,6$ пм/В); ▤ – T, × – D_2 , □ – D_{3h} ($1,6 < \chi^{(2)} < 10$ пм/В). б) ТОК иодатов :1- C_{3v} , 2, 3- C_{2v} , 4 – C_s , 5, 6- C_6 , 7- C_3 , 8, 9- C_2 , 10- C_1 , 11- D_2 , 12- D_2 .

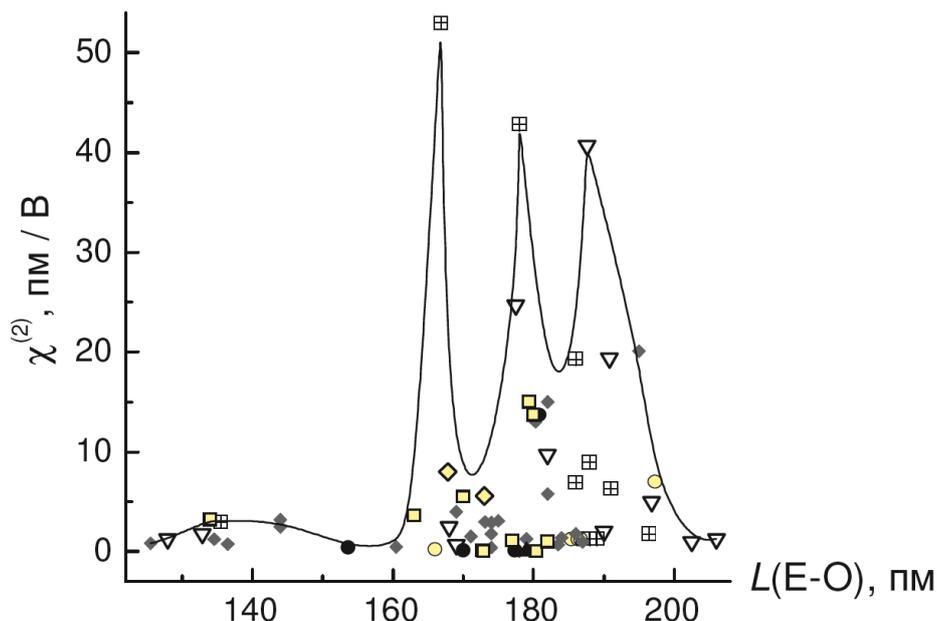


Рис.3. Зависимость НЛО восприимчивости $\chi^{(2)}$ от длины связи полярных БОК (L , пм), пм. \circ - C_{6v} , \boxplus - C_{4v} , ∇ - C_{3v} , \blacklozenge - C_{2v} , \diamond - C_s , \bullet - C_6 , \blacktriangle - C_3 , \square - C_2 .

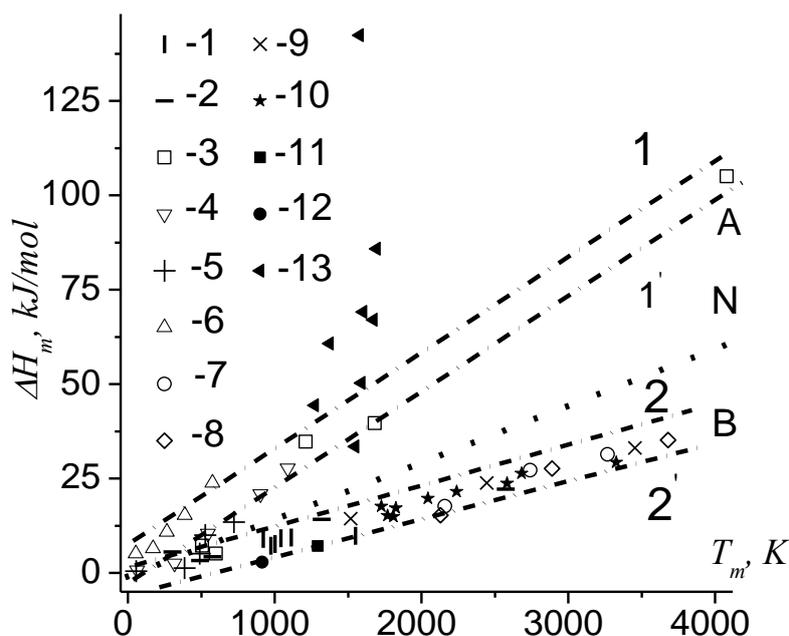


Рис.4. Множество $\{\Delta H_m - T_m\}$ элементов и силицидов: N - $\alpha = 1.7$. Символы: 1-6 – основные подгруппы ПС, II – VII, 7-9 – побочные подгруппы ПС, VI-VIII, 10 – подгруппа ванадия, 11 – Nd, 12 – Pu, 13 – простые силициды. α – критерий Джексона.

На этой основе нами синтезированы новые, подобные ниобатам, НЛО- кристаллы иодатов $LiBa_2(IO_3)_5$, $NaBa_2(IO_3)_5$, $BaPb(IO_3)_4$, $SrPb(IO_3)_4$. Величина $\chi^{(2)}$ этих кристаллов составляет ~ 10 - 12 пм/В, которые являются полными химическими и структурными аналогами известных НЛО ниобатов: $BaSrNb_4O_{12}(C_{4v})$, $NaBa_2Nb_5O_{15}(C_{2v}, C_{4v})$, $LiBa_2Nb_5O_{15}(C_{4v})$ [9,11].

1.5. Взаимосвязь «свойство 1 – свойство 2» кристаллов. Ключевым множеством величин, определяющих механизм роста кристаллов из расплава, является совокупность $\{\Delta H_m, T_m\}$, четко разделенная на группу металлических (2) и ковалентных (1) элементов, рис.4 [12]. Здесь, граница перехода от нормального к послонному росту кристаллов (линия N) дает оценку морфологической устойчивости роста кристаллов [1,13]. Примером другой бинарной взаимосвязи является нечеткое множество «твердость кристаллов (H_s) - температуры плавления оксидов (T_m)», а также карта расположения твердых и тугоплавких оксидов по длинам их оксидных связей. Показано, что множество $\{H_s - T_m\}$ имеет четкие границы, при этом наиболее тугоплавкие оксиды не являются наиболее твердыми.

1.6. В завершении этой главы представлены схемы сегнетоэластичных фазовых переходов по Аизу. Полученные результаты являются основой для дальнейшего анализа процессов образования, дизайна и роста различных кристаллов.

Глава II. Теоретический анализ механизма и кинетики кристаллизации.

2.1. Кристаллы, квазикристаллы, аморфное состояние и стекла. Анализ процессов кристаллогенезиса должен учитывать возможность образования других твердых фаз [14,39]. При скорости охлаждения $0.1 \div 10$ °C/сек во многих расплавах наблюдается их переохлаждение до температуры гомогенной нуклеации T_h . В тоже время при скоростях охлаждения $10^5 \div 10^9$ °C/сек в этих расплавах не наблюдается кристаллизации, а происходит их стеклование при температуре T_g . Отжиг стекол, и аморфных веществ при температурах $T_n = T_n = T_g + 10 \div 100$ °C сопровождается образованием либо ситаллов, или взрывной кристаллизацией в стабильную, либо в метастабильную фазы. Поведение и свойства расплавов в температурном интервале между границами гомогенной нуклеации T_h и стеклообразования T_g представляет большой интерес для физики конденсированных сред (область «ничейной земли», по man's land), поскольку она фактически не доступна для экспериментальных исследований свойств расплавов [15].

2.2. Термодинамика и кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Работа образования стабильного кристаллического зародыша радиуса r (или энергетический барьер нуклеации ΔG при $r = r_k$) является суммой его поверхностной ($\sigma \cdot S$) и объёмной энергии ($\Delta h \cdot V$) [16,17]:

$$\Delta G(r) = \sigma(r) \cdot S(r) + \Delta h \cdot V(r). \quad (1)$$

Здесь $\sigma(r)$ является асимптотически возрастающей от 0 до σ_m функцией либо имеет слабый пологий максимум при некотором значении r_m [16,18,19], рис. 5, кривые 1 и 2. Зависимость $\Delta h(r)$ асимптотически убывает до теплоты плавления объемной фазы. Учет этих функций в расчетах $\Delta G(r)$ не изменяет ее обычную форму параболы [20]. Существенные изменения формы $\Delta G(r)$ наблюдаются только в случае резкого излома зависимости $\sigma(r)$ в максимуме, то есть наличия скачка производной $d\sigma(r)/dr$. Такой вид $\sigma(r)$ предсказан в работе [21], рис. 5, кривая 3. Мы полагаем, что это явление возникает, если в области нано-, микро- размеров зародыш претерпевает структурный фазовый переход (ФП) первого рода [20, 22].

В этом случае $\Delta G(r)$ имеет вид двух парабол, и соответственно два критических радиуса зародыша при их максимумах, рис. 6. Теоретический анализ и качественное моделирование кинетики процесса, показало, что скорость нуклеации $J(t)$ зависит от формы $\Delta G(r)$, и начальных состояний процесса (в том числе неравновесных) [17]. При этом для 2 -барьерного процесса возможны 3 типа функции $J(t)$, рис.7, 1- 4, а для 3 –барьерного процесса - пять типов $J(t)$ [20,23-25]. А именно: 1) стационарный процесс с постоянной скоростью нуклеации (J_{st}), 2) нестационарный процесс с асимптотически возрастающей от нуля или малого значения скорости нуклеации до ее стационарной величины J_{st} , 3) нестационарный процесс с асимптотически убывающей (от значения $J(0) > J_{st}$) скоростью нуклеации до ее стационарной величины J_{st} ; 4) нестационарный процесс с величиной $J(t)$, имеющей максимум при некоторой длительности процесса ($J_{max}(\tau^*)$, пережест скорости нуклеации), 5) нестационарный процесс субубывающей от начального значения ($J(0) > J_{st}$) до минимума при некоторой длительности процесса скоростью нуклеации ($J_{min}(\tau^*) < J_{st}$), рис. 7 [17].
Нами составлена сводка восьми возможных физических причин изменения формы $\Delta G(r)$, и $J(t)$, которые обусловлены разнообразием свойств элементарных, органических и неорганических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации.

2.3. Статистика образования первого зародыша из жидкой фазы.
Изучение статистики образования первого центра кристаллизации при постоянных условиях эксперимента позволяет определить типы нестационарности процесса нуклеации, а при заданном и воспроизводимом

режиме охлаждения образца – зависимость скорости нуклеации от переохлаждения расплава [18,24,27]. Трудной проблемой статистического исследования процессов кристаллизации является с одной стороны его многофакторность, а с другой – недостижимость идентичности всех проб. Нами показано, что наиболее экономное и детальное изучение кинетики нуклеации из растворов возможно комбинированным методом многих проб с многократным повторением эксперимента при ступенчатом и последовательном повышении температуры перегрева (T^+) на 1°C в каждом цикле [28-29]. Итоговая обработка результатов сводится к построению зависимости температуры начала кристаллизации (T_c) в первой, средней, предпоследней и последней пробе заданного множества кристаллизующихся ячеек раствора от T^+ (№ цикла). Такая методика позволила изучить закономерности кристаллизации ~ 150 растворов различных солей. Типичная ФР момента появления первого зародыша иодата калия представлена на рис.9. Четко виден начальный период нестационарности, выход на стационарную величину J_{st} , и далее уменьшение наклона $F(t)$ (кривая 5, рис.8), обусловленной «законом» неоднородной партии.

2.4. Критерии морфологической устойчивости роста кристаллов из расплавов. Процесс кристаллизации предопределяется теплофизическими и термодинамическими свойствами как жидкой, так и твердой фазы. Первым критерием, предсказывающим совершенство кристаллов, является величина α , критерий Джексона ($\alpha = \Delta H_m / kT_m$, поверхностная энтропия плавления) [1,13]. По критерию α вещества разделяются на низко- («нэ», $\alpha < 1,7$, нормальный механизм роста), средне- («сэ», $1,7 < \alpha < 2,2$, смена механизма роста), высоко-энтропийные (послойный механизм роста, «вэ», $\alpha > 2,2$). При $\alpha < 1,7$ наблюдается морфологическая нестабильность межфазной границы, почкование кристаллов, образование сростков, двойников, захват примесей, включений маточной фазы, образование дислокаций и дефектов упаковки в кристаллах [13].

Нами построены множества $\{\Delta H_m - T_m\}$ для элементов, силицидов (рис.5), простых и сложных оксидов, халькогенидов, галогенидов, ряда полупроводниковых соединений, на которых проведены линии $\alpha = 1,7$ и $2,3$ [30]. Показано, что для большинства соединений $\alpha > 2,3$, и поэтому их совершенные кристаллы могли бы быть получены согласно критерию α . Однако для бинарных и других соединений необходимо еще учитывать их степень диссоциации при плавлении, а также реальную активность компонентов расплава, и поэтому следует использовать более полные теплофизические критерии [30,31].

2.5. Критерии устойчивости роста кристаллов из растворов. Для водных растворов предложен критерий $\alpha = \xi \{ \Delta H_s(T, x) / kT_m - \ln x_s(T) \}$, где ΔH_s – теплота растворения, x_s – растворимость, который оказался неприемлемым в анализе данных по росту кристаллов [32,33]. Потребовалось учесть активность компонентов раствора ($a_s = \gamma_{\pm s} x_s$, $\gamma_{\pm s}$), которая точнее описывается расширенной Мейснером-Кусиком электростатической теорией растворов Дебая-Хюккеля (ДХ):

$$\lg y_{\pm s} = -A_d |z^+ z^-| \sqrt{I} / (1 + C\sqrt{I}) + |z^+ z^-| \lg [1 + B \cdot (1 + 0,1I)^q - B].$$

Здесь: A_d , B , C – константы, $B = 0,75 - 0,065q$, $C = 1 + 0,055q \cdot \exp(-0,023 \cdot I^3)$, z^+ и z^- – заряды катиона и аниона, ν_i – стехиометрические коэффициенты i -компонента, I – ионная сила раствора ($I = 0,5 \sum x_i z_i^2$), q – корректирующий коэффициент [34]. Нами показано, что коэффициент q является степенью отклонения реального раствора от его идеальной электростатической модели по ДХ:

- 1) при $q = 0$ электролит является идеальным, и находится на границе полной гидратации ионов;
- 2) при $q < 0$ имеем раствор с отрицательным отклонением от модели ДХ, для которого структура ближе соответствует структуре воды;
- 3) при $q > 0$ имеем раствор с положительным отклонением от модели ДХ, структура которого ближе соответствует структуре расплава соли.

Анализ зависимости $q = F(\text{ПР})$ для группы солей с общим катионом показал, что эта функция представляет собой пучок прямых, пересекающихся в фокусе при малом положительном значении $\text{ПР} \cong 1,2$ и $q = 0$, рис.9. Это позволяет разбить все 1-1 электролиты на 3 группы А-В-С по величине ПР, SP , рис.9, и учесть эту таксономию далее в анализе роста кристаллов [35,36].

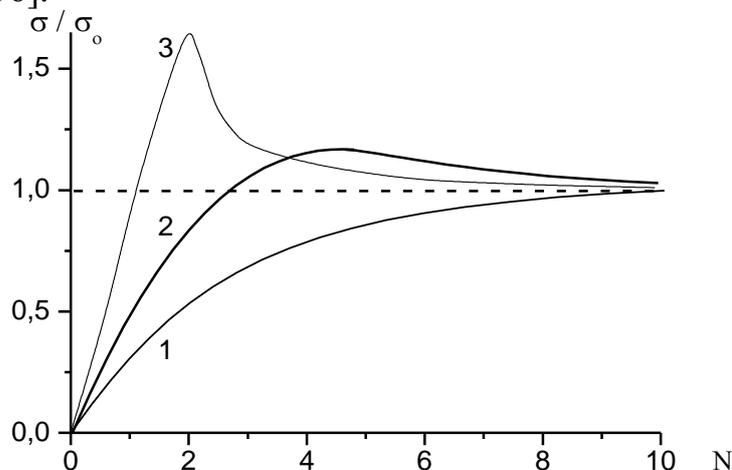


Рис.5. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса зародыша. Кривая 1 – по формуле Толмена, кривая 2 – [19], кривая 3 – [21]

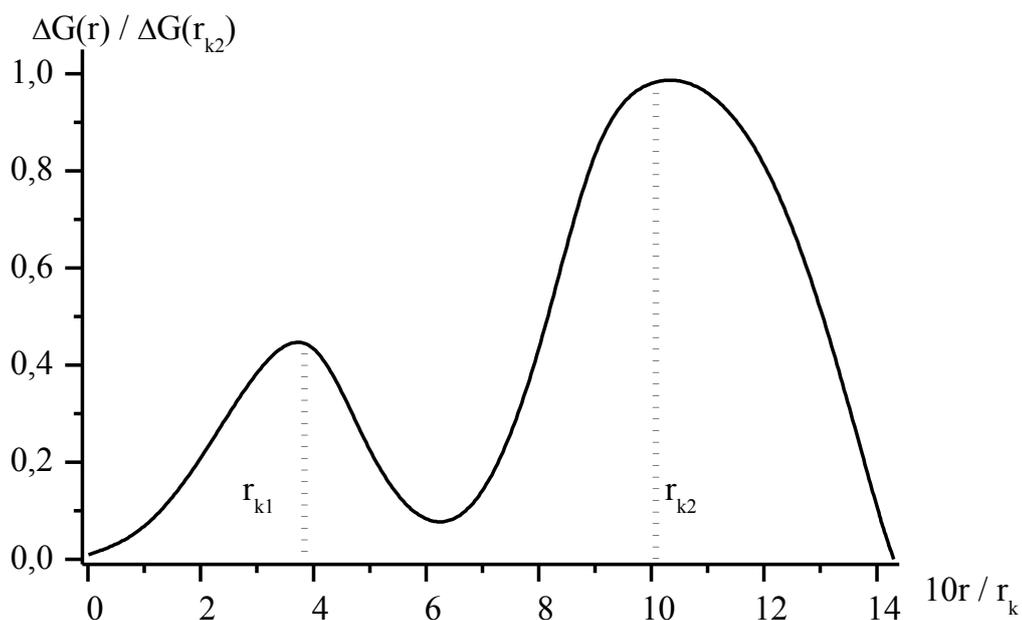


Рис.6. Зависимость работы образования зародыша по Гиббсу $\Delta G(r)$ от радиуса зародыша (r) при учете $\sigma(r)$ по данным [20-21]

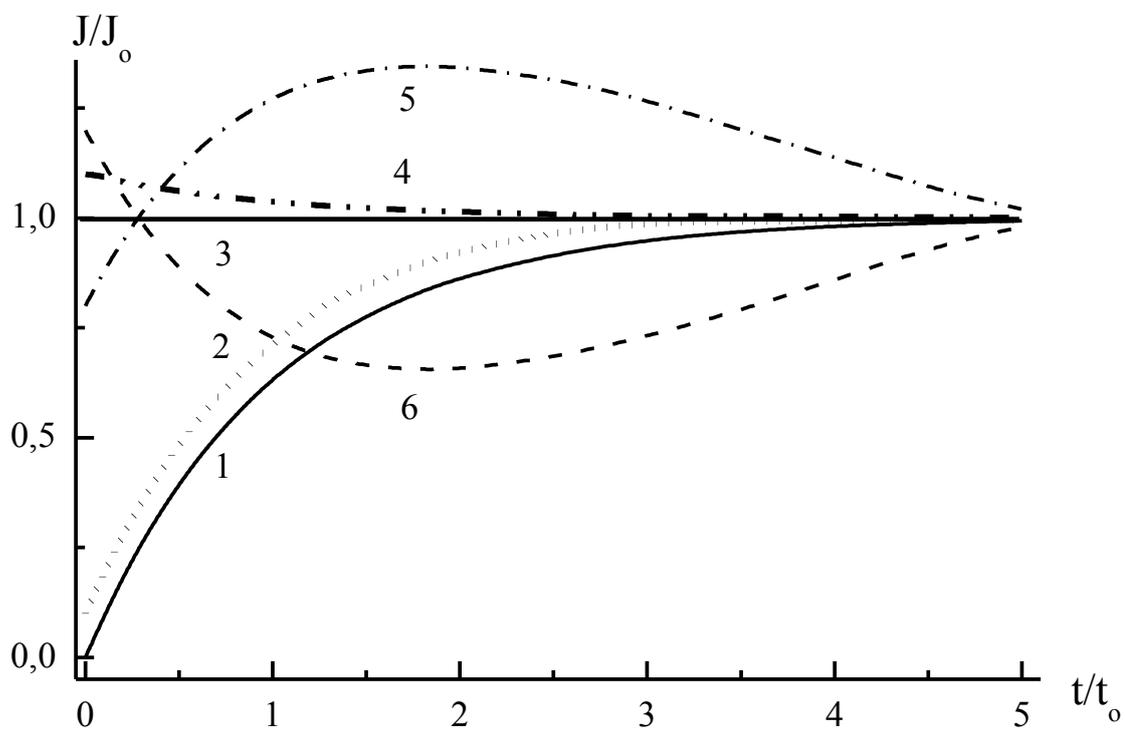


Рис.7. Временная зависимость скорости нуклеации, $J(t)/J_{st}$. Нестационарный процесс, кривые: 1-2, 4-6; 3 – стационарный процесс, $J(t) = J_0$

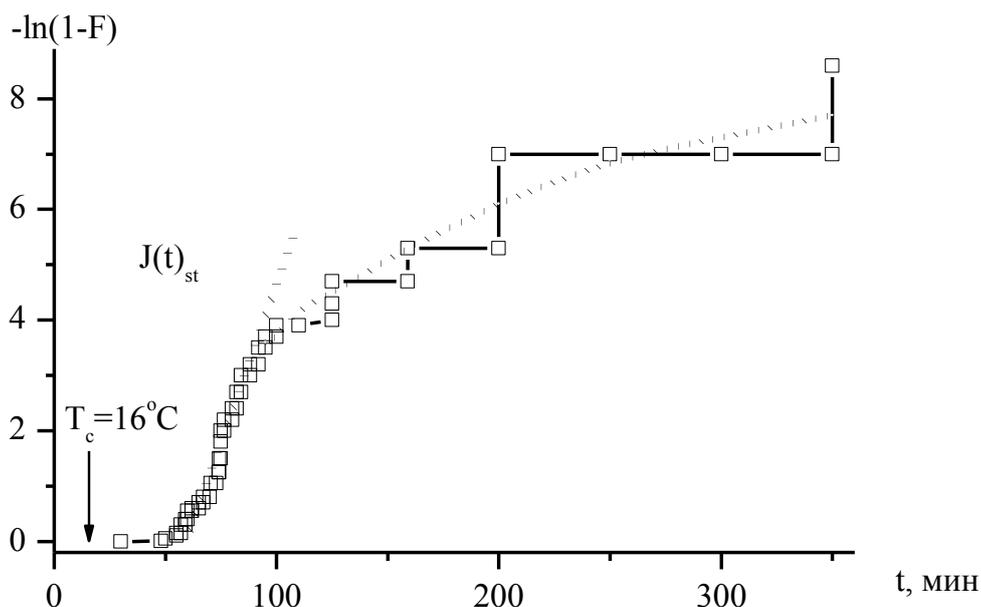


Рис.8. Функция распределения времени появления первого зародыша в растворах KJO_3 . Температура насыщения раствора $T_0 = 29^\circ\text{C}$, температура кристаллизации $T_c = 16^\circ\text{C}$, $N = 30$

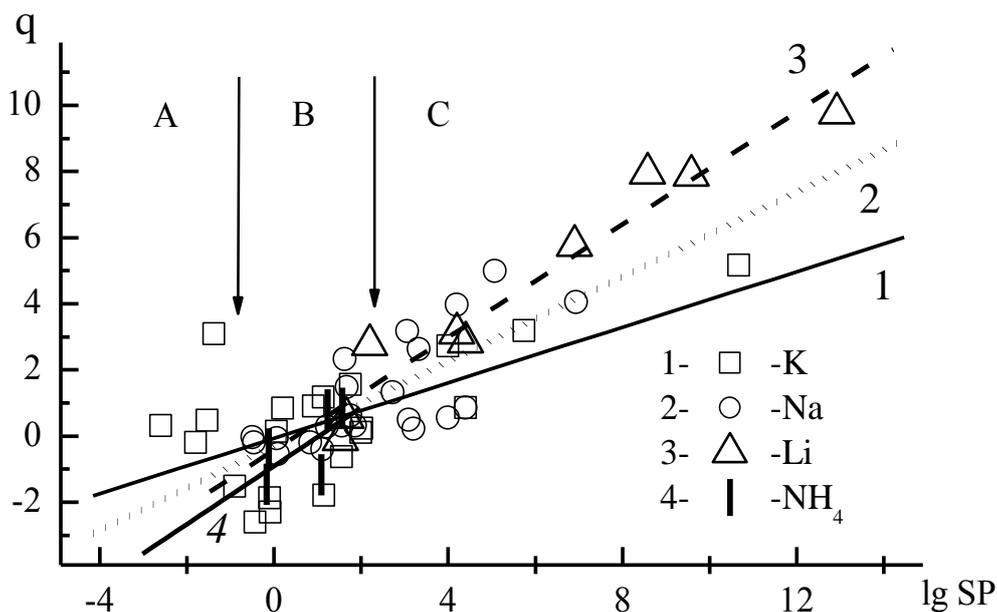


Рис.9. Зависимость степени неидеальности растворов q от произведения растворимости (ПР, SP) 1-1 электролитов. Кривые для солей: 1-калия, 2-натрия, 3- лития, 4- аммония

Глава III. Статистическое исследование кинетики нуклеации в расплавах

3.1. Методика и аппаратура. Эти исследования проведены с использованием автоматической установки статистического термического

анализа (СТА), также как и в работах других авторов [37,38].

3.2. Анализ кинетики нуклеации в металлических расплавах. Здесь краткий обзор известных работ проведен нами с учетом структурно-физического фактора легкоплавких металлов. Показано, что величина $\Delta T/T_m = 0,139 \div 0,417$, и она возрастает для веществ, имеющих полярные, или сегнетоэластичные фазы [12,14,30,39-40]. Кроме того, только в работе Делабройля были построены эмпирические функции распределения моментов появления первого зародыша, которые соответствуют формам нетипичной нестационарности $J(t)$ (п. 2.2), предсказанными нами в работах [17,23-24,41].

3.3. Германий и антимонид индия. Кристаллы Ge и $InSb$ имеют структуру алмаза ($Fd\bar{3}m$), сфалерита ($InSb, T$) и другие НЦС и сегнетоэластичные полиморфные модификации ($Ge, I4_1/amd, P4_32_12, InSb$), в том числе фазы ($InSb, 6mm, Pmm2$). $T_m = 937,2$ и $525^\circ C$ соответственно. Максимальная величина $\Delta T/T_m \sim 0,184(Ge)$, и $\sim 0,25(InSb)$. В работе [42] было показано, что на первой стадии в расплаве $InSb$ зарождаются «ацентричной» металлическая фаза: $C_{2v}, Pmm2$. Для объемных образцов этих расплавов $\Delta T \approx 40-50^\circ C$ [17,18]. По статистике появления первого зародыша нами построены немонотонные зависимости $J(\Delta T^i)$ для разных перегревов, и режимов охлаждения расплавов $InSb, Ge$ в кварцевых и графитовых тиглях [10,56].

3.4. Теллур. Кристаллы Te имеют НЦС структуру $D_3, P321$, а также ЦС структуру фазы высокого давления $D_{3d}, R\bar{3}m$. $T_m = 450^\circ C$.

Нами показано, что при комнатной температуре нижних точек циклов СТА и с возрастанием T^+ до $\sim 490^\circ C$ величина средних переохлаждений (ΔT_{av}) возрастает немонотонно до $\sim 120^\circ C$, а затем убывает, рис.10. Ранее достигнуто предельное $\Delta T_m = 106^\circ C$, а по нашим данным $137^\circ C$ ($\Delta T_m/T_m \approx 0,19$) [18,33].

На рис. 11-а представлена временная зависимость интенсивности радиационного излучения слитка R в цикле СТА. Всплеск характеристического инфракрасного излучения (ХИКИ) в начале нуклеации расплава отмечен точкой 2. Временная развертка ХИКИ $R(t)$ на осциллографе дана на рис.11-б. Новый метод исследования позволил выявить две стадии процесса нуклеации: 1) короткую, доли мкс, стадию образования метастабильной фазы, 2) более длительную, ~ 200 мсек с пиком ХИКИ, стадию быстрого роста стабильной фазы.

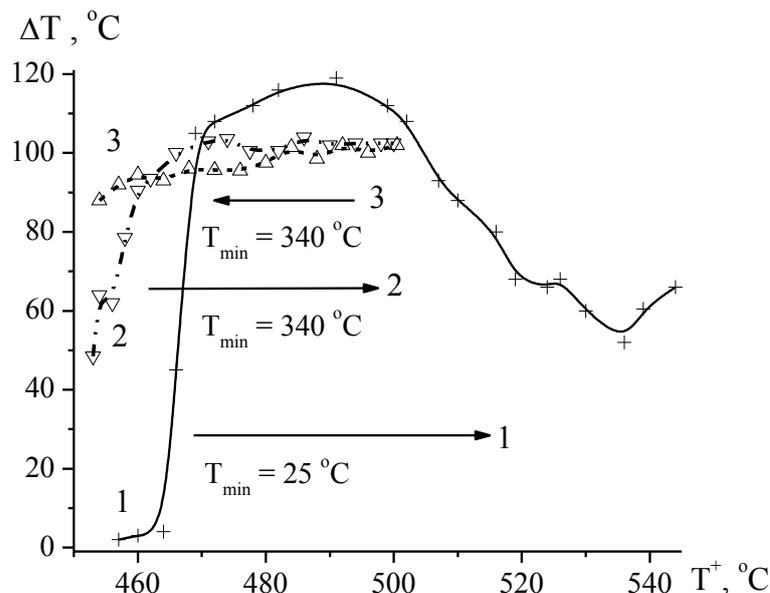


Рис.10. Зависимость переохлаждения (ΔT^-) расплава теллура Te от температуры перегрева (T^+) при различных нижних температурах слитка в циклах СТА (T_{\min})

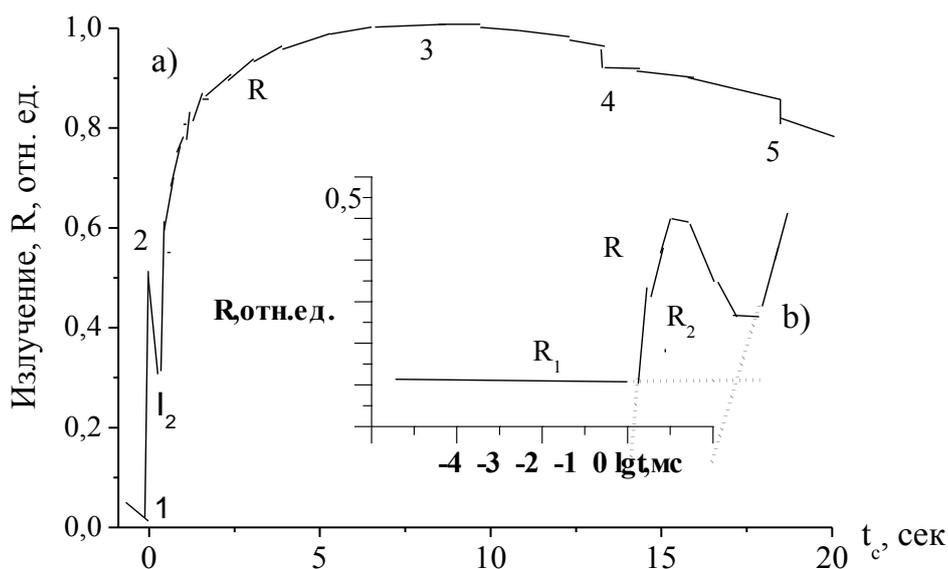


Рис.11. а) Зависимость интенсивности радиации от времени при кристаллизации расплава теллура $R(t)$, б) зависимость интенсивности характеристического излучения от времени $R(t)$. 1 – начало нуклеации, 2 – пик ХИКИ, 3 – максимум R , 4-5 – скачки R

3.5. Тиоарсенат серебра – Прустит (Ag_3AsS_3). Кристаллы Ag_3AsS_3 имеют НЦС структуру C_{3v} , $R3c$, а также ЦС структуру $C2/c$. Температура плавления оставалась постоянной во всех циклах СТА, $T_m = 495^{\circ}\text{C}$ [18]. Зависимость $\Delta T_{av} = F(T^+)$ имеет два четких максимума, и гистерезисный характер с образованием своеобразной «восьмерки», рис.12- а (для кривых 1- 2 T^+ возрастает и убывает, соответственно). Наблюдается также четкая

немонотонная зависимость ΔT_m от нижней точки охлаждения слитка, T_{\min} , рис.12-б. Предельное ΔT_m при кристаллизации объемных образцов расплавов Ag_3AsS_3 в тигле из кварцевого стекла достигает 111°C ($\Delta T_m/T_m \approx 0,15$).

3.6. Тиогаллат серебра. Кристаллы $AgGaS_2$ имеют НЦС структуру $I\bar{4}2d$, D_{2d} , а также НЦС структуру фазы высокого давления C_s , Cc . Зависимость $\Delta T^- = F(T^+)$ тоже является гистерезисной и немонотонной. Предельное ΔT_m при кристаллизации объемных образцов расплавов $AgGaS_2$ в тигле из кварцевого стекла, покрытого слоем пироуглерода, достигает по нашим данным 70°C ($\Delta T_m/T_m \approx 0,055$). Показано, что температуры пика кристаллизации и плавления зависят от ΔT^- и T^+ , рис. 13. Если $\Delta T^- = \Delta T^+ = 0$, то $T_m = 989,2^\circ\text{C}$. Такие зависимости $T_{\max} = F(T^-)$, $T_m = F(T^+)$ наблюдались только для $AgGaS_2$ [44].

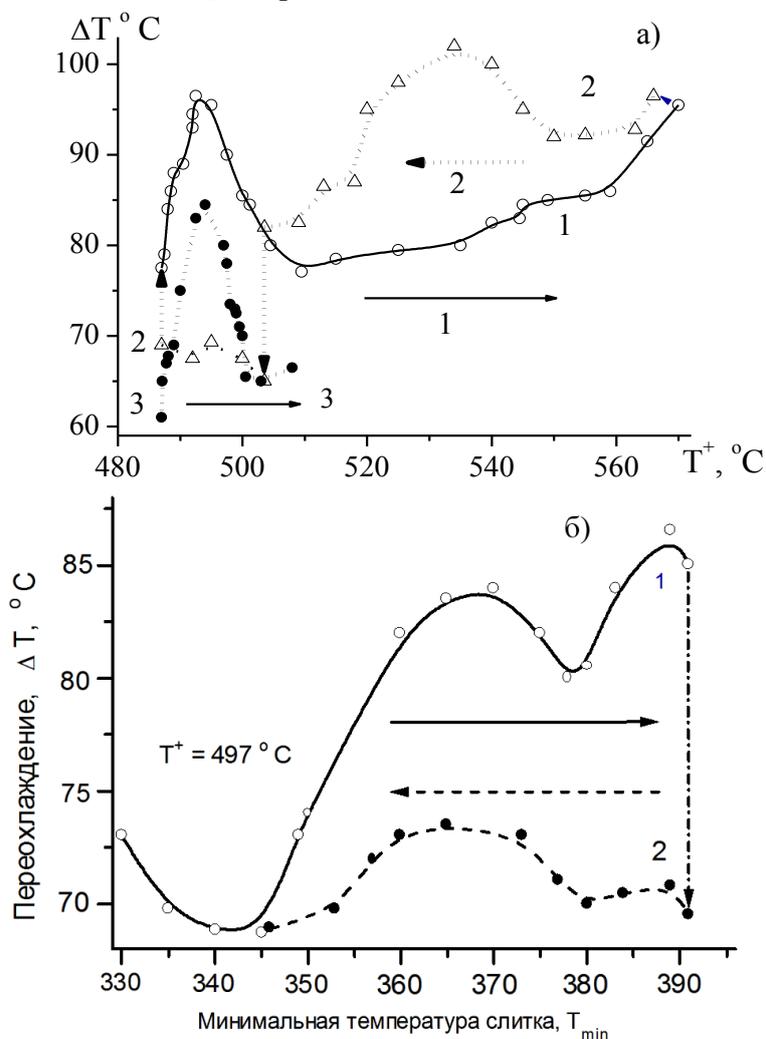


Рис. 12. Зависимость переохлаждения расплава прустита Ag_3AsS_3 (ΔT^-) от: а) температуры перегрева (T^+), б) нижней температуры слитка в циклах СТА (T_{\min})

3.7. Систематизация данных о предельных переохлаждениях и стеклообразовании расплавов. Построение эмпирического множества $\{\Delta T/T_m - T_m\}$ для криогенных жидкостей, расплавов элементов, некоторых классов органических и неорганических веществ дало суммарную сводку о кристаллизационной способности этих веществ, рис.14 [40].

Внешние границы множества вполне определенные, и его таксономия на основные группы легкоплавких и тугоплавких элементов очевидна. Кроме того, нами проведена систематизация имеющихся данных по стеклообразованию, и нано-фазной кристаллизации стекол и различных классов аморфных веществ, и предложена первичная таксономия веществ по величинам $K_g = T_g/T_m = f(T_m)$, рис.15. Совокупность данных на рис.14-15 дает общее представление о возможных границах существования жидкой и твердой фазы перечисленных веществ, п.2.1. Для заметного числа веществ их стеклование наблюдается при температурах выше возможной границы гомогенной, или гетерогенной нуклеации ($T_h < T_g$).

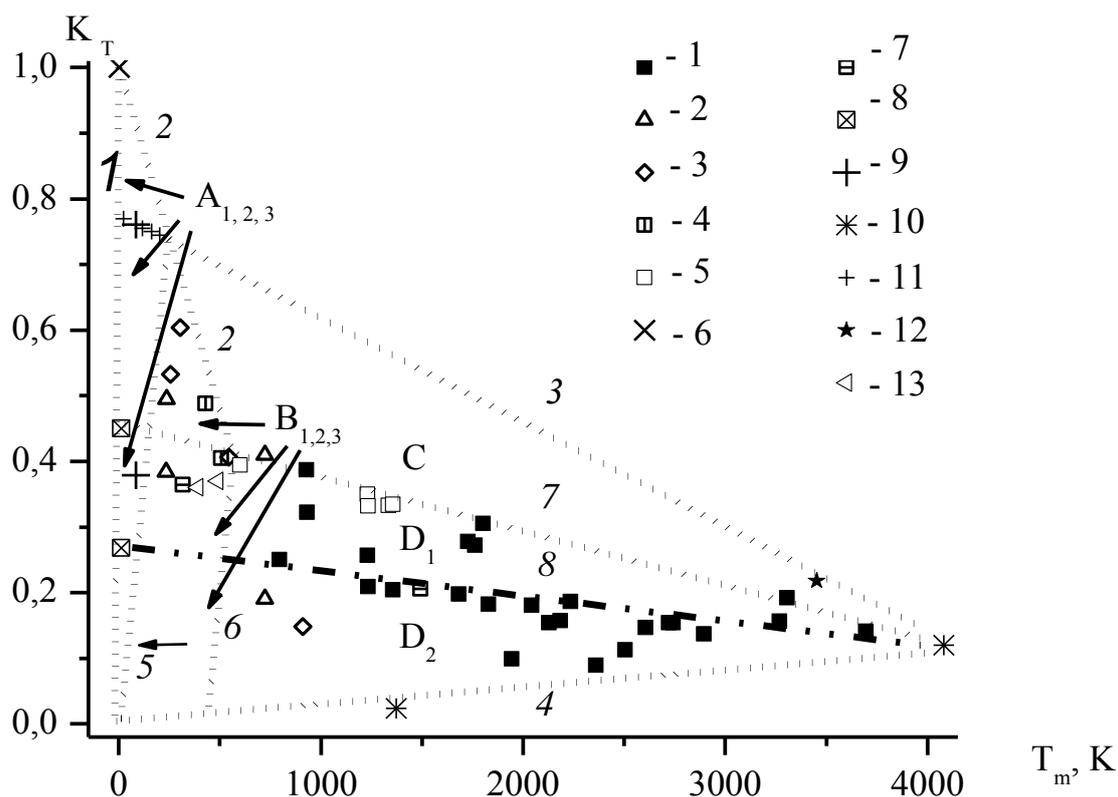


Рис.14. Относительное переохлаждение расплавов ($\Delta T_m/T_m$) при различных температурах плавления веществ (T_m). Металлы с различными структурами, точки: 1 – O_h , 2 – $R3m$, $R3Im$, $P3121$; 3 – $Cmc21$, Cmc ; 4 – $I4/mmm$, $I4/amd$; 5 – нано-островковые пленки металлов кубической структуры, O_h ; 6 – гелий, O_h ; 7 – P, Mn, $I4Im$; 8 – водород, O_h ; 9 – Ag, O_h ; 10– другие инертные газы, O_h ; 11 – углерод; 12 – бериллий, $P/63mms$; 13 – сера, $P/21c$, селен, $P/21a$

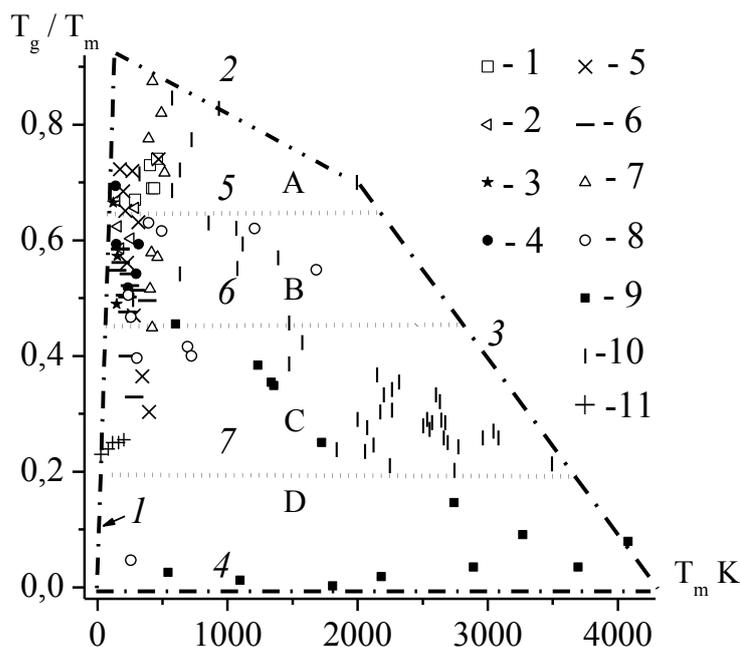


Рис.15. Множество «температура стекло-образования ($T_g/T_m - T_m$)». Вещества: 1 - сахара, 2 - спирты, 3 - парафины, 4 - циклогексаны, 5 - производные бензола, 6 - растворители и одно центровые молекулы, 7 - полимеры, 8 - элементы с ковалентной связью, полупроводники, полуметаллы, 9 - металлы, 10 - бинарные неорганические соединения, 11 - сжиженные инертные газы

Глава IV. Статистическое исследование кинетики нуклеации в растворах

4.1. Методика и аппаратура. Экспериментальные исследования кинетики нуклеации из растворов проводились методом многих проб в 10-70 стеклянных стаканчиках объемом по 3 мл, помещаемых в дюралевый термостат [28-29].

4.2. Кинетика образования кристаллов в растворах иодата калия. Из водных растворов KIO_3 и $RbIO_3$ образуются и растут кристаллы C_1 -фазы. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c растворов KIO_3 от их перегрева T^+ является немонотонной, так что предельное переохлаждение ΔT_m существенно возрастает при перегревах $T^+ = 72$ и $77^\circ C$, рис. 16. Подобный вид зависимости $T_c = F(T^+)$ характерен и для многих других солей: $KBrO_3$, $RbIO_3$, $RbBrO_3$, NH_4IO_3 и т.д.

4.3. Образование кристаллов в растворах хлорида калия. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c растворов KCl от их перегрева T^+ также является немонотонной с возрастанием ΔT_m при перегревах $T^+ = 57$, 63 , $72-77$, $82-87$, и $92^\circ C$. Повтор серии экспериментов снова с более низкой температуры показывает некоторое увеличение ΔT_m в повторной серии, однако общий экстремальный характер этой зависимости

воспроизводится. В итоге, достигнуто более высокое предельное ΔT_m растворов KCl ($54.5^\circ C$), чем известное ранее ($43.5^\circ C$) [28].

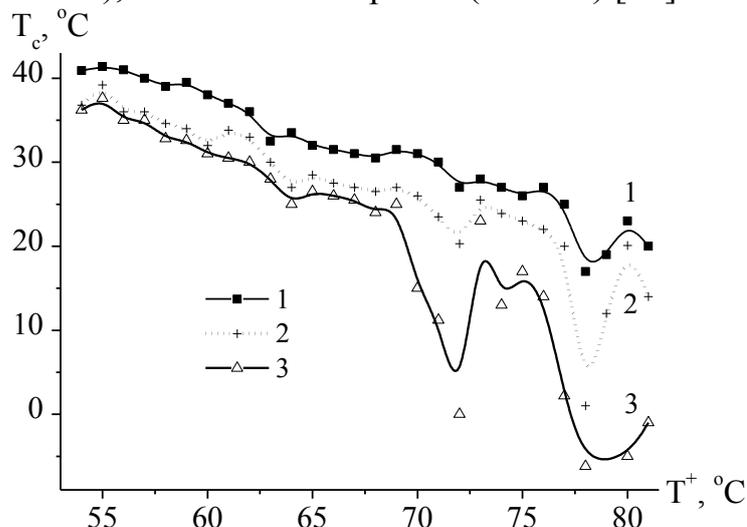


Рис. 16. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c от температуры перегрева T^+ раствора KIO_3 , $T_0 = 54^\circ C$. Общее число проб $N = 18$. Кривые 1 – средняя проба (№ 9), 2 – предпоследняя проба, 3 – последняя проба

4.4. Образование кристаллов в растворах 1-1 электролитов. Зависимости T_c растворов 1-1 электролитов от их перегрева T^+ нами изучены для солей лития, натрия, калия, аммония, рубидия, цезия, таллия. Наиболее глубокие переохлаждения 1-1 электролитов наблюдаются для солей кристаллогидратов лития ($LiCl \cdot H_2O$, $LiCH_3COO \cdot 3H_2O$, $92^\circ C$), натрия ($NaClO_3$, $90^\circ C$, $NaBrO_3$, $90^\circ C$), калия (KCH_3COO , $92^\circ C$), аммония ($NH_4H_2PO_4$, NH_4CH_3COO , $90^\circ C$), которые возрастают с увеличением T^+ [29].

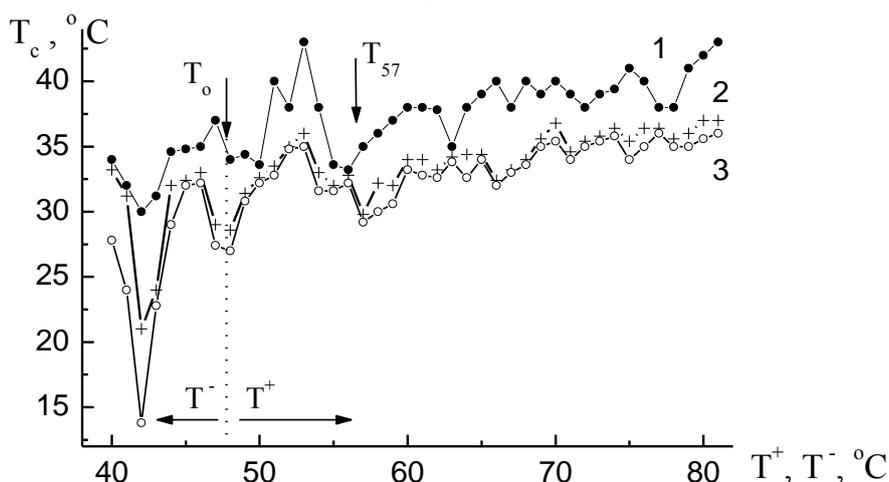


Рис.17 Зависимость температуры (T_c) начала кристаллизации раствора NH_4F , (марка ОСЧ) от перегрева T^+ . $N = 70$, $T_0 = 48^\circ C$, $\tau^+ = 12$ часов, $\tau_{<48}^- = 2$ часа. Здесь T^- – выдержка при $T < 48^\circ C$

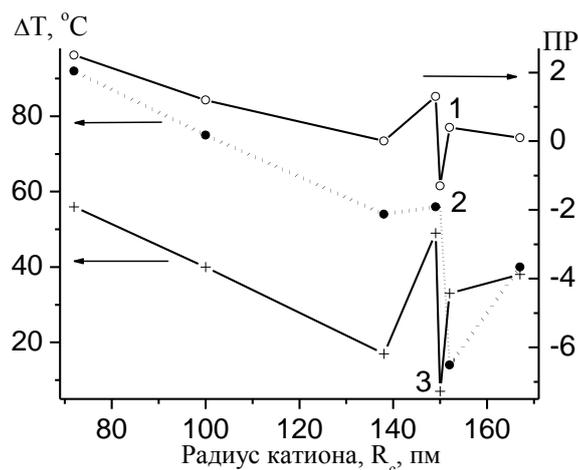


Рис.18. Зависимость ПР (нитратов, 1) и ΔT_m хлоридов (2), и нитратов (3) растворов 1-1 электролитов от радиуса катиона

Для солей таллия, рубидия наблюдаются наименее низкие $\Delta T_m = 6^\circ\text{C}$ ($TiNO_3$, RbI), а его величина не зависит от T^+ . Более редким является случай роста T_c с повышением T^+ , рис. 17, где представлена такая зависимость для растворов фторида аммония, NH_4F . Поэтому нами проведены эксперименты с выдержкой растворов NH_4F в переохлажденном состоянии. Как и предполагалось, в этом случае ΔT_m резко возросло при выдержке с $T^- = 42^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 6^\circ\text{C}$), рис. 17. В итоге мы построили графики зависимости ΔT_m , и ПР солей от радиуса ионов для основных групп 1-1 электролитов, рис. 18. Все эти немонотонные зависимости обусловлены спецификой взаимодействия ионов с молекулами воды, и между собой [29].

4.5. Образование кристаллов в растворах М-Н электролитов. Далее была изучена кинетика нуклеации в растворах других М-Н-электролитов: 1- 2, 2-1, 2-2, 3-1. Хотя уровень ΔT_m этих растворов несколько выше, чем для 1-1 электролитов, тем не менее, низкие предельные $\Delta T_m \approx 10-30^\circ\text{C}$ наблюдаются для растворов нитратов никеля, кобальта, цинка, алюминия, скандия, карбоната натрия, сульфата таллия, иодида, перхлората бария. Зависимость ΔT_m от радиуса катионов для нитратов 3-1 электролитов также немонотонна.

4.6. Образование кристаллов α - и β - $LiIO_3$, и рекристаллизация $\beta \rightarrow \alpha$ $LiIO_3$ в растворах. В растворах $LiIO_3$ возможно образование двух модификаций: α -НЦС стабильной, и ЦС – β - $LiIO_3$, метастабильной. Фазовые равновесия, кинетика образования и взаимопревращения этих фаз были изучены в растворах различной кислотности. Полученные ФР времени появления первого центра кристаллизации в растворах $LiIO_3$

соответствовали различным типам $J(t)$, представленных на рис. 7. Кинетика нуклеации изучена также методом переменного пересыщения при температурах 20 и 40 °С в нейтральных и кислотных растворах $LiIO_3$ для реактивов марки ХЧ и ОСЧ, позволившая получить данные $J(c)$ с двумя максимумами для кристаллизации α - и β - $LiIO_3$ в значительно большем интервале пересыщений, чем в методе постоянного пересыщения [18,23].

Исследование кинетики превращения $\beta \rightarrow \alpha$ - $LiIO_3$ в растворах позволило разработать методику определения растворимости β - $LiIO_3$ при температурах 10-35 °С, выяснить временные зависимости темпа превращения $\beta \rightarrow \alpha$ - $LiIO_3$, их соответствие различным моделям кинетики процесса по «Дельмону»: закону косинуса и закону Геллера-Сакса [45,46].

Глава V. Закономерности роста кристаллов из растворов.

5.1. Взаимосвязь «переохлаждение растворов - произведение растворимости - качество кристаллов». На основе совокупности ΔT_m и известных данных по ПР для > 50 НЦС - солей проведена таксономия множества $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$ на $3 \times 3 = 9$ областей, и сопоставлены кристаллизационные свойства растворов со структурой и качеством кристаллов, образующихся в них, рис. 19. Здесь точки 1-5 означают неполярные, а темные точки 6-12 полярные структуры: 1 – $43\bar{1}m$, 2 – 23, 3 – $42\bar{1}m$, 4 – $P422$, 5 – 222, 6 – $6mm$ (сильный ацентрик), 7 – $6mm$ (слабый ацентрик), 8 – $3m$ (сильный ацентрик), 9 – $3m$ (слабый ацентрик), 10 – $2mm$, 11 – 3, C_3 , 12 – 1, C_1 , 13 – $2mm$, (слабый ацентрик). Линия 1-1 является фокусом пучка линий $\{q - \text{ПР}\}$ для электролитов с общими ионами, рис.9. Полосы «А», «С», содержат точки с широким интервалом отрицательных, или положительных отклонений q , а полоса «В» - идеальные по Д-Х электролиты. Распределение кристаллов, имеющих различные по величине ацентричные свойства, неоднородно внутри 9 таксонов. Сильные ацентрики - кристаллы симметрии $6mm$, $2mm$, 222, $42\bar{1}m$, $P422$, и средние ацентрики - $43\bar{1}m$, 23 встречаются в I-II – группе электролитов, а их $\Delta T_m > 50^\circ\text{C}$. Точки сильных ацентриков $3m$, 3, 1 расположены во II группе, а точки слабых ацентриков – $6mm$, $3m$, 3, 1- находятся в III группе солей. При этом кристаллы симметрии $2mm$, 222, $3m$, 3, 1 являются одновременно сегнетоэластиками, а кристаллы симметрии $6mm$, $43\bar{1}m$, 23 - параэластиками [35-36]. Итак: 1) На рис.20 точки кристаллов с одинаковыми структурами располагаются преимущественно в одной, либо двух областях (I-III), или в одной или двух полосах А - С. 2) Минимальные ΔT_m^- наблюдаются для растворов солей III группы, из которых в основном

образуются кристаллы $6mm$, $3m$, $2mm$, имеющие слабые ацентричные свойства, и не претерпевающие структурных, либо перитектических фазовых превращений, а также разложения кристаллогидратов. 3) Наибольшие ΔT_m наблюдаются для солей НЦС – кристаллов, являющихся преимущественно сильными «ацентриками», либо относящихся к 2-2 электролитам, и имеющим НЦС структуру D_2 , D_4 . 4) Во II таксоне располагаются точки кристаллов солей со всеми выделенными НЦС структурами, в том числе обладающие высокими «ацентричными» свойствами. Скорость нуклеации, и скорость роста кристаллов повышены для солей III-C группы, и наиболее понижены для солей I-A группы.

Условия выращивания совершенных ЦС-, и НЦС- кристаллов, расположенных в 9 таксонах, примерно идентичны. Дополнительной спецификой для НЦС полярных кристаллов является наличие полярной огранки, полидвойников, сегнетоэлектрических доменов, и резко различной зависимости скорости роста в том или ином полярном направлении. Сегнетоэластичные НЦС - кристаллы обладают также большей склонностью к почкованию, и образованию сростков. Качеством (совершенством) выращиваемых кристаллов можно управлять путем изменения (подбора) определенного состава исходного раствора, и скоростью его охлаждения-нагрева (точностью поддержания температуры). В итоге для кристаллов из множества $\{(A-B-C) \text{ Ч}(I-II-III)\}$ нами впервые показано, что:

1) вследствие высокой устойчивости пересыщенных растворов солей «I-B» группы ($\Delta T_m \approx 81-100^\circ\text{C}$), средней растворимости, и близости к идеальным растворам их совершенные кристаллы легко выращиваются разнообразными методами, в том числе ускоренными методами при интенсивном перемешивании раствора.

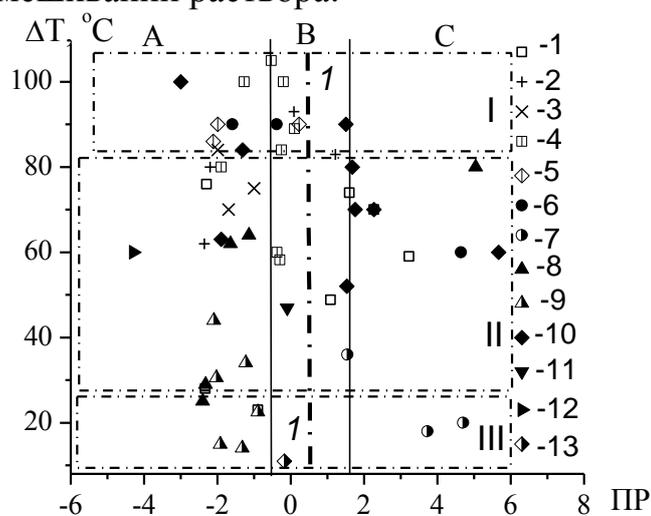


Рис. 19. Нечеткое множество парных значений $\{\lg(\Pi P) - \Delta T_m\}$ для НЦС - кристаллов 1-1, 2-1, 1-2, 3-1 электролитов, и его таксономия

2) Кристаллы «II» группы солей могут быть выращены только из многокомпонентных растворов, содержащих один, или два добавочных макро- и микрокомпонента. В чистых растворах этих солей наблюдается рост несовершенных кристаллов, имеющих микровключения раствора, нерегулярные грани, двойники, и дефекты упаковки. Вводимый в раствор макрокомпонент должен увеличивать растворимость целевой соли из А-группы, и изменять структуру электролита от структуры воды, ближе к структуре кристалла. С другой стороны, для растворов С-группы такая добавка должна несколько понижать растворимость целевой соли. Введение добавочного микрокомпонента должно способствовать росту совершенных кристаллов с гладкими гранями, а также образованию требуемой кристаллической модификации целевой соли. Принципы подбора этих компонентов индивидуальны для каждой соли, и были отмечены нами на конкретных примерах [35-36].

3) для выращивания совершенных кристаллов солей «III» группы с пониженной устойчивостью пересыщенных растворов ($\Delta T_m \approx 11-28^\circ\text{C}$) необходима особо прецизионная регулировка температуры с точностью до $0.01-0.001^\circ\text{C}$, либо использование многокомпонентных растворов из реактивов особой степени чистоты. Это обусловлено низкой стабильностью их пересыщенных растворов, вторичной нуклеацией паразитных кристаллов, повышенной скоростью роста высокоиндексных граней, почкованием, образованием различных несовершенных кристаллов: двойников, дендритов, нерегулярных сростков, содержащих микровключения растворителя [35,36].

5.2. Рост кристаллов тетрагидрата пентабората калия из водных растворов (KB_5 , $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). НЦС кристаллы пентабората калия ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KB_5 , 2mm) имеют пониженную растворимость в воде, но высокое ΔT_m растворов, и относятся к первой группе I-A. Более совершенные кристаллы KB_5 были нами выращены из чистых водных растворов, или из растворов тройной водно-солевой системы $\text{HNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Выявлены не монотонные концентрационные зависимости влияния добавок на размер кристаллов и плотность дислокаций D в них, имеющие два четких минимума и один пологий максимум (см. рис. 20).

5.3. Рост кристаллов бромата калия из водных растворов. Рост кристаллов бромата калия (KBrO_3) (3m) изучен нами методом охлаждения их растворов с нитратами натрия, цинка или кальция. Показано, что рост совершенных полногранных кристаллов KBrO_3 возможен только при введении в растворы подходящего макрокомпонента, и обязательно микрокомпонента (соли нитрата бария или сульфата свинца). Бромат калия

имеет пониженную растворимость в воде, средние переохлаждения растворов $\sim 54-64^\circ\text{C}$, и относится ко второй группе II-A [47].

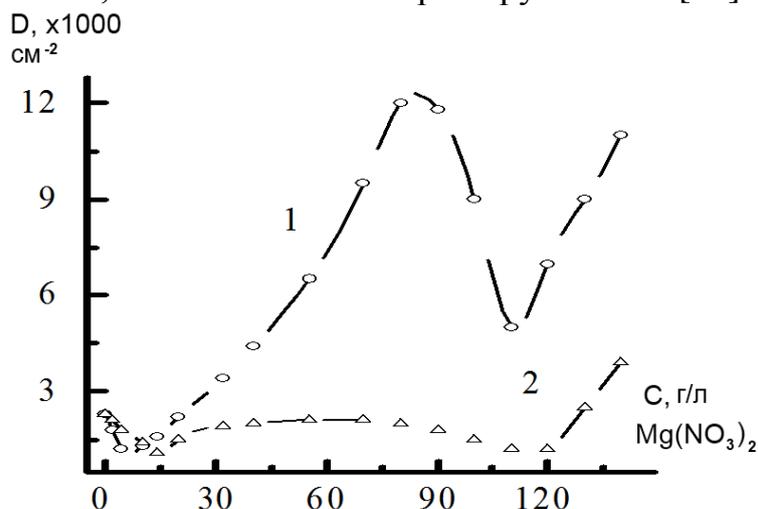


Рис. 20. Зависимость плотности дислокаций в кристаллах $KB5$ от концентрации нитрата магния при различной кислотности раствора, кривые 1-0; 2-4 г/л HNO_3

5.4. Рост кристаллов октагидрата иодата алюминия ($Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$) из водных растворов. Новые НЛО кристаллы октагидрата иодата алюминия ($Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$), $P1$, выращены нами методом охлаждения его многокомпонентных растворов [48-49]. Кристалл имеет пониженную растворимость, и относится к группе II-A. Его полногранные кристаллы не могут быть получены из чистых водных растворов. В водно-солевой системе $Al(IO_3)_3 - HIO_3 - H_2O$ нами получены игольчатые и вытянутые призматические сдвойникованные кристаллы. Было показано, что растворимость соли возрастает в тройной системе $Al_2(SO_4)_3 - Al(IO_3)_3 - H_2O$ и выращивание совершенных призматических и пирамидальных кристаллов размером $18 \times 18 \times 80 \text{ мм}^3$ возможно в системе $MgSO_4 - HIO_3 - H_2O$. Это позволило впервые изучить НЛО – и другие свойства кристаллов (HIO_3).

5.5. Рост кристаллов $\alpha-LiIO_3$, $LiIO_3 \cdot HIO_3$, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, и $Li_2SO_4 \cdot D_2O$ из водных растворов. НЛО кристаллы иодата лития $\alpha-LiIO_3$, C_6 , представляют большой интерес для оптоэлектроники. Они претерпевают реконструктивный фазовый переход в $\beta-LiIO_3$, при температуре выше 256°C , и поэтому выращивались методом испарения при pH $\sim 6-7$ из водных растворов при температурах $60-70^\circ\text{C}$ (группа I-C) [50-51]. Нами предложен новый оригинальный метод роста этих кристаллов, основанный на рекристаллизации $\beta \rightarrow \alpha-LiIO_3$ в кислых растворах при pH $< 2,5$ [50,52,54]. Кинетика этого процесса (п.4.6) предопределила выбор оптимальных условий роста кристаллов. Затравочные кристаллы $\alpha-LiIO_3$

размещались в горячей зоне (40 °С) двухкамерного кристаллизатора, а загрузка β - $LiIO_3$ – в его холодной зоне при 25-30 °С. В этих условиях β -фаза растворяется, а кристаллы α -фазы растут при регулируемой скорости конвекции раствора. Таким методом получены крупные совершенные кристаллы α - $LiIO_3$ весом до 10 кг, пригодные для использования в оптике, и акустоэлектронике [52]. Этим методом нами выращены кристаллы $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $Li_2SO_4 \cdot D_2O$, и твердых растворов $LiIO_3 \cdot HIO_3$, также относящихся к группе $I-C$. При этом вязкость и растворимость $LiIO_3 \cdot HIO_3$ были снижены введением в раствор H_2SO_4 . В итоге получены кристаллы $Li_{0.6}H_{0.4}IO_3 - Li_{0.4}H_{0.6}IO_3$, пригодные для проведения физических исследований. Таким образом, знание конкретных свойств целевого вещества позволяет во многих случаях усовершенствовать процесс роста, и получить более крупные и совершенные кристаллы.

5.6. Выращивание других кристаллов: формиата лития, иодатов аммония, калия, твердых растворов $(Me-NH_4)IO_3$. Показано, что совершенные кристаллы иодата калия, рубидия более успешно растут в водно-солевой системе $LiIO_3 - Mg(IO_3)_2 - HIO_3 - H_2O$, а кристаллы $(NH_4)IO_3$ и $(Me-NH_4)IO_3$ – в системе $(NH_4)OH - H_2O, pH > 11$. Кристаллы формиата лития, и формиата бария более надежно растут при прецизионном регулировании температуры, и с добавлением небольшого содержания этиленгликоля, или глицерина в раствор. Таким образом, состав и температура раствора являются одними из наиболее важных факторов роста совершенных кристаллов.

Глава VI. Рост кристаллов цинкита

НЦС кристаллы окиси цинка (C_{6v}) обладают комплексом физических свойств, способствующих их использованию в оптоэлектронике.

6.1. Выращивание затравочных кристаллов цинкита из раствора в расплаве. При охлаждении расплава ZnO в буре или в вольфраматах получены мелкие игольчатые, либо тонкие пластинчатые и дендритные кристаллы, и только при температурах 1060-1300 °С пластинчатые кристаллы толщиной 0,1-1 мм. Образование мелких пирамидально-пластинчатых кристаллов наблюдается в расплавах систем $PbF_2 - Bi_2O_3$, $PbF_2 - TeO_2$, $PbF_2 - MoO_3$, $PbF_2 - WO_3$, $PbF_2 - Sb_2O_3$, $PbF_2 - Nb_2O_5$, $PbF_2 - Ta_2O_5$. Однако заметная летучесть и токсичность расплавов исключают их практическое использование для роста кристаллов ZnO [55]. Высокие температура плавления (1975 °С), упругость пара и химическая активность, низкая растворимость в водных растворах предопределили выбор газофазного метода роста кристаллов ZnO .

6.2. Рост кристаллов цинкита из газовой фазы в хлоридной системе. Чистые и крупные кристаллы ZnO были получены вначале из газовой фазы в системе $ZnCl_2 - H_2O \rightarrow ZnO + HCl$ [57-59]. Гигроскопичность исходного реактива $ZnCl_2$ затрудняет работу с ним, и понижает воспроизводимость процесса. Поэтому нами был проведен термодинамический анализ, и эксперименты по изучению влияния состава газовой фазы, и температуры процесса на рост и морфологию кристаллов ZnO в других вариантах хлоридной системы при использовании в качестве исходной загрузки спеченные заготовки из особо чистого реактива ZnO , продуваемые потоком 18 %-ной соляной кислоты (ОСЧ). В итоге при температуре 800-1000 °С получается исходная газовая смесь $ZnCl_2 + HCl + nH_2O$, которая далее при 1000-1200 °С подвергается гидролизу при подаче в зону роста дополнительного потока смеси O_2 , H_2O , N_2 . Показано, что в этом случае пересыщение процесса снижается, а воспроизводимость процесса и качество кристаллов несколько возрастают, что позволяет более уверенно разращивать призматические кристаллы ZnO . Во всех вариантах хлоридного процесса кристаллы содержат незначительное количество хлора $\sim 10^{-4} \div 10^{-3} \%$, имеют плотность дислокаций $\sim 10^2 \div 10^3$, их проводимость n-типа составляет $\sim 0.1 \div 0.5$ ом·см, подвижность носителей заряда $\sim 60 \div 220$ см²/в·сек, концентрация носителей - n $\sim 3 \cdot 10^{17} \div 13 \cdot 10^{18}$ см⁻³, а содержание неконтролируемых примесей - $\sim 10^{-5} \div 10^{-4} \%$.

6.3. Рост кристаллов цинкита из газовой фазы в кислородно-водородной системе. Ранее рост кристаллов ZnO в системе $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O \rightarrow Zn + H_2O + 1/2 O_2 \rightarrow ZnO + H_2O$ был проведен при температурах 1300-1400 °С. Наши термодинамические расчеты и эксперименты показали возможность выращивания кристаллов ZnO в данной системе при температуре процесса 1200 °С за счет подбора состава восстановительной ($H_2O + H_2$), и окислительной ($H_2O + O_2$) смеси газов. В итоге получены как призматические, так и пластинчатые совершенные кристаллы ZnO [60-61]. Чистота и качество кристаллов возросли по сравнению с «хлоридным» процессом: отсутствует содержание хлора, плотность дислокаций составила $10 \div 10^2$ см⁻², сопротивление кристаллов на свету достигло $10^3 \div 10^4$ ом·см, а в темноте - до 10^7 ом·см, подвижность носителей $\sim 100-220$ см²/в·сек, концентрация носителей заряда - n = $10^{17} \div 10^{18}$ см⁻³. При двойном разращивании затравочных призматических кристаллов из предыдущих процессов получены кристаллы с максимальными размерами $4.5 \times 4.5 \times 45$ мм³.

6.4. Использование выращенных кристаллов в исследованиях их свойств, и в оптоэлектронике. Выращенные кристаллы ZnO использовались для создания диффузионно-слоевых преобразователей

ультразвука, а также интегральных акустических линий задержки [62]. Выращенные кристаллы $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\alpha\text{-Li}_{1-x}\text{HI}_x\text{O}_3$ ($\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$) и $\text{Al}(\text{IO}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ использовались для целей акустоэлектроники, акустооптики, и нелинейной оптики [48, 51]. На кристаллах моногидрата ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) и монодейтерогидрата сульфата лития ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$) изучалась кинетика их дегидратации в вакууме. На кристаллах моногидрата формиата лития ($\text{LiCOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) изучены их пьезоэлектрические свойства, процессы конической рефракции и генерации второй гармоники излучения. При исследовании комбинационного рассеяния света на поляритонах в кристалле бромата калия (KBrO_3) оценены их электрооптические и нелинейно-оптические свойства.

Основные результаты, и выводы:

1. Установлена четкая взаимосвязь структурно-физических свойств кристаллов среди 32 классов их точечной симметрии, которые были разбиты на главные таксоны (центросимметричные, нецентросимметричные кристаллы, полярные пьезоэлектрики, неполярные пьезоэлектрики, параэластики, сегнетоэластики), 9 аффинных групп и 7 сингоний, предопределяющие в дальнейшем различие кристаллов этих групп и таксонов в процессах их образования и выращивания.

2. Установлены новые варианты нечеткой взаимосвязи «длина оксидной связи - структура свойство», «свойство 1 - свойство 2» оксидных кристаллов, важные для предсказания их свойств, дизайна и роста совершенных кристаллов новых материалов. Синтезированы новые ацентричные фазы кристаллов бинарных иодатов, подобных известным кристаллам ниобатов.

3. На основе развитой стохастической теории нуклеации предсказана возможность одно-, двух-трех- барьерной формы энергетического барьера нуклеации $\Delta G(r)$, предопределяющих пять возможных типов временной зависимости скорости нуклеации кристаллов ($J(t)$), которые реально выявлены и в наших экспериментах. Показано, что физической причиной этих зависимостей является то или иное фазовое превращение в образующемся зародыше. Дана сводка возможных вариантов постадийной нуклеации из жидкой фазы, а также составлена схема сегнетоэластичных и сегнетоэлектрических фазовых переходов, учитывающая список их по К. Аизу.

4. Методом статистического термического анализа плавления и кристаллизации тиогаллата серебра, теллура, прустита доказана четкая гистерезисная зависимость переохлаждения расплавов от их перегревов, и нижней температуры охлаждения твердой фазы. Выявлено, что температура плавления тиогаллата серебра T_m немонотонно возрастает с

повышением температуры синтеза образца (T_s), либо перегрева расплава в циклах СТА, и асимптотически убывает с уменьшением T_s . При оптическом изучении кристаллизации расплавов теллура выявлен двухстадийный процесс нуклеации.

5. Для 150 растворов электролитов показано, что с повышением предварительного перегрева их переохлаждение в среднем может быть постоянным, либо немонотонно возрастать, или убывать. По величинам переохлаждений (ΔT) и по произведению растворимости (ПР) растворы солей разбиты на $\{3 \times 3\} = 9$ характерных групп, в которых ΔT равно: I) 5 - 30 °C, II) 30 - 80 °C, III) 80 - 110 °C; а ПР: А) ПР < -0,5, В) -0,5 < ПР < 1,2, С) ПР > 1,2. Показано, что предельное переохлаждение растворов предопределяется природой соли: структурой и составом образующихся зародышей, а также величиной их сегнетоэластичных и сегнетоэлектрических свойств.

6. Изучены фазовые равновесия ряда водно-солевых систем, необходимые в синтезе и росте новых НЦС кристаллов. Исследована растворимость метастабильной модификации иодата лития, а также кинетика ее рекристаллизации в стабильную фазу. На этой основе создана установка и оригинальный метод температурного перепада для выращивания из растворов кристаллов гексагональной модификации иодата лития, моногидрата и монодейтерата сульфата лития.

7. Выявлены двухкомпонентные составы среды кристаллизации необходимые для роста совершенных кристаллов из растворов бромата калия, пентабората калия, октагидрата иодата алюминия, и других солей, а также цинкита из газовой фазы и из раствора в расплаве. Подтверждено, что области морфологически устойчивого роста являются наиболее подходящими условиями для разрачивания совершенных затравочных кристаллов соответствующего габитуса [61]. При анализе всех известных данных по кристаллизации солей из растворов показано, что в выделенных нами $\{3 \times 3\} = 9$ таксонах электролитов обобщенные условия роста совершенных кристаллов идентичны, но в определенной степени специфичны для каждой соли (дизайн технологии роста кристаллов). Впервые выявлена определенная группировка по таксонам кристаллов с одинаковой структурой, и составом аниона, а также кристаллов с близким уровнем ацентричных свойств. Основными факторами для роста совершенных кристаллов являются состав и чистота растворов, и точность поддержания и изменения их температуры. Изученные некоторые физико-химические свойства выращенных кристаллов показали зависимость их от методов и условий роста, в том числе, для впервые полученных НЛЮ кристаллов октагидрата иодата алюминия.

Автор благодарен к.ф.-м.н. Н.Ю. Сдобнякову за большую редакторскую правку статьи. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №10-08-00236.

Библиографический список:

1. Современная кристаллография: в 4 ч. / под ред. Б.К. Вайнштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. – М.: Наука, 1979. Т.1. – 383 с.; 1979. Т.2. – 359 с.; 1980. Т.3. – 407 с.; 1981. Т.4. – 495 с.
2. **Kidyarov, V.I.** Universal crystal classification system «point symmetry - physical property» / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 360. – P.96-99.
3. **Кидяров, Б.И.** Универсальная система взаимосвязи структурно- физических свойств кристаллов / Б.И. Кидяров, В.В. Атучин // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2007. – № 2. – С. 72-76.
4. **Kidyarov, V.I.** Phenomenological search for new nonlinear optical crystals / V.I. Kidyarov, E.V. Pestryakov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 1999. – V.63. – № 6. – P. 859-865.
5. **Atuchin, V.V.** Phenomenological modeling and design of new acentric crystals for optoelectronics / V.V. Atuchin, V.I. Kidyarov and N.V. Pervukhina // *Computational Material Science*. – 2004. – V. 30. – № 3-4. – P. 411-418.
6. **Atuchin, V.V.** Shortest chemical bond lengths as a criteria for searching new non-centrosymmetric niobate and tantalate crystals with high optical non-linearity / V.V. Atuchin, V.I. Kidyarov and N.V. Pervukhina // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 275. – P. e1941-e1946.
7. **Атучин, В.В.** Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. I. Симметричные ограничения и статистика / В.В. Атучин, Б.И. Кидяров, Н.В. Первухина // *Нано- и микросистемная техника*. – 2006. – № 4. – С. 21-26.
8. **Атучин, В.В.** II. Нелинейно-оптические свойства бинарных оксидных кристаллов / В.В. Атучин, Б.И. Кидяров, Н.В.Первухина // *Нано- и микросистемная техника*. – 2006. – №5. – С. 20-25.
9. **Kidyarov, V.I.** Interrelationship of micro- and macro-structure with physical properties of binary acentric ferroelastic and paraelastic oxide crystal / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 360. – P.104-107.
10. **Kidyarov, V.I.** Interrelationship of micro- and macrostructure with nonlinear-optical properties of iodate and titanate crystals / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin, N.V. Pervukhina // *Physics of the Solid State*. – 2009. – V. 51. – № 8. – P.1548-1552.
11. **Kidyarov, V.I.** Interrelationship of Micro- and Macrostructure with Nonlinear Optical Properties of Simple and Binary Acentric Niobate Crystals / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 363. – P.159-168.
12. **Кидяров, Б.И.** Систематизация элементарных веществ по данным об их «температуре – теплоте» плавления // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №1. – С.41- 44.
13. **Van der Eerden, J.P.** Surface roughening, surface melting and crystal quality / J.P. Van der Eerden // *Faraday Discussions*. – 1993. – V. 95. – P. 65-74.
14. **Кидяров, Б.И.** Температура образования нано - фаз при кристаллизации аморфных неорганических веществ / Б.И. Кидяров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т.12. – № 1. – С. 53-55.

15. **Moore, E.V.** Ice crystallization in water's «no-man's land» / E.V. Moore, V. Molinenko // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132. – P. 244504-244513.
16. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
17. **Кидяров, Б.И.** Кинетика начальной стадии кристаллизации полупроводников и пьезо-электриков из растворов и расплавов: автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Борис Иванович Кидяров. – Новосибирск, 1973. – 16 с.
18. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров; под ред. Л.Н. Александрова. – Новосибирск: Наука, 1979. – 135 с.
19. **Быков, Т.В.** Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // *Коллоидный журнал*. – 1999. – Т. 61. – № 2. – С. 164-171.
20. **Кидяров, Б.И.** Механизм и кинетика нано-размерных стадий образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 314-317.
21. **Митусь, А.Я.** Теория кристаллического упорядочения: автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Митусь А.Я. – Новосибирск: ИФП СО АН СССР. – 1981. – 13 с.
22. **Астахов, М.В.** Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоаммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах / М.В. Астахов, И.В. Стельмух, М.Г. Капустин // *Неорганические материалы*. – 1996. – Т. 32. – № 10. – С. 1250-1254.
23. **Aleksandrov, L.N.** Statistic des Anfangstadium der Bildung von Kristallization Zentren in Schmelzen und Ldsungen / L.N. Aleksandrov, B.I. Kidyarov, P.L.Mitnitskii // *Kristall und Technik*. – 1973. – Bd. 8. – № 1-3. – S. 31-43.
24. **Aleksandrov L.N.** Kinetic theory of three – barrier processes of non- steady – state nucleation at phase transformation / L.N. Aleksandrov, B.I. Kidyarov // *Physica Status Solidi (a)*. – 1976. – Bd. 36. – № 2. – S. 403-413.
25. **Kidyarov, B.I.** Thermodynamics of crystalline nano- nucleus formation from liquid phase / B.I. Kidyarov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2004. – V. 45. – Suppl. 1. – S. 31-35.
26. **Кидяров, Б.И.** Статистическое исследование кинетики зародышеобразования в расплавах. I. Скорость зарождения центров кристаллизации / Б.И. Кидяров, Ю.Б. Болховитянов, Э.А. Демьянов // *ЖФХ*. – 1970. – Т. 44. – № 3. – С. 668-672.
27. **Кидяров, Б.И.** Статистическое исследование кинетики нуклеации в растворах. I. Математический анализ метода многих проб / Б.И. Кидяров // *ЖФХ*. – 1977. – Т. 51. – № 11. – С. 2827-2830.
28. **Кидяров, Б.И.** Влияние перегрева на кинетику зародышеобразования в водных растворах солей калия / Б.И. Кидяров, О.В. Дроздова // *ЖФХ*. – 1992. – Т.66. – № 12. – С. 3119-3123.
29. **Кидяров, Б.И.** Эффект памяти, и размерный фактор в кинетике нуклеации солей из водных растворов / Б.И. Кидяров // *Сибирский химический журнал*. – 1993. – № 2. – С. 5-14.
30. **Кидяров, Б.И.** Термодинамические и теплофизические критерии морфологической устойчивости роста кристаллов / Б.И. Кидяров // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2010. – Т. 16. Спецвыпуск. – С. 777-782.
31. **Meshalkin, A.** The influence of the compounds dissociation in melting point on melt supercooling / A. Meshalkin, A. Kaplun, B. Kidyarov // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – P. 1362-1365.

32. **Sangwal, K.** On the estimation of surface entropy factor, interfacial tension, dissolution enthalpy and metastable zone width for substances crystallizing from solution / K. Sangwal // *Journal of Crystal Growth*. – 1989. – V. 97. – P.393-405.
33. **Трейвус, Е.Б.** Кристаллизация мочевины из растворов в нескольких растворителях / Е.Б. Трейвус, Ким Су Чер // *Кристаллография*. – 1992. – Т.37. – №3. – С. 613-616.
34. **Кумок, В.Н.** Производство растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
35. **Kidyarov, V.I.** Structural and physical aspects of the formation of salt crystals from aqueous solution / V.I. Kidyarov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2007. – V.71. – № 10. – P.1415-1416.
36. **Kidyarov, V.I.** Structural and physical regularity in the mechanism and kinetics of piezoelectric and ferroelectric crystal formation from liquid phase / V.I. Kidyarov // *Physics of the Solid State*. – 2009. – V.51. № 7. – P.1435-1439.
37. **Кидяров, Б.И.** Статистический термический анализ и его использование при исследовании диаграмм состояния и кинетики фазовых превращений / Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // *Известия СО АН СССР*. – 1974. – В. 4. – № 9. – С.96-99.
38. **Кидяров, Б.И.** Установка статистического термического анализа / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев // *Заводская лаборатория*. – 1977. – Т.43, – № 5. – С. 564-567.
39. **Кидяров, Б.И.** Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №1. – С.41- 44. – 2010. – №1. – С.48-51.
40. **Кидяров, Б.И.** Систематизация и таксономия элементов по данным о «переохлаждении их расплавов - температуре плавления» / Б.И. Кидяров // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №1. – С.128-131.
41. **Aleksandrov, L.N.** Stochastic theory of non-steady state nucleation / L.N. Aleksandrov, V.I. Kidyarov // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – V.24/25. – P. 507-510.
42. **Васин, О.И.** Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма / Васин О.И. // Автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1982. – 18 с.
43. **Демьянов, Э.А.** II. Влияние предварительной термической обработки и скорости охлаждения на скорость зарождения центров кристаллизации в расплавах германия и антимонида индия / Э.А.Демьянов, Ю.Б. Болховитянов, Б.И. Кидяров // *ЖФХ*. – 1972. - Т.46. – № 10. – С.2541-2544.
44. **Kidyarov, V.I.** Study into «melting-crystallization» of silver thiogallate by the statistical thermal analysis method / V.I. Kidyarov, I.V. Nikolaev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – V. 101. – № 1. – P. 5-9.
45. **Кашина, Н.И.** О растворении и перекристаллизации $\beta \rightarrow \alpha$ - LiIO_3 в водных растворах HIO_3 в статическом режиме / Н.И. Кашина, Б.И. Кидяров, С.М. Архипов, и В.А. Кузина // *ЖПХ*. – 1976. – Т. 19. – № 7. – С. 1493-1496.
46. **Arkhipov, S.M.** Kinetics of $\beta \rightarrow \alpha$ LiIO_3 recrystallization in acid and alkali solutions in dynamic regime / S.M. Arkhipov, N.I. Kashina, V.I. Kidyarov, V.A. Kuzina // *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. – 1980. – Т. 23. – № 8. – С. 1718-1721.
47. **Кидяров, Б.И.** Выращивание кристаллов бромата калия из водных растворов нитрата свинца и натрия / Б.И. Кидяров, Р.Р. Невьянцева, Н.Д. Дандарон, Л.Ф. Зайцева // *Известия СО АН СССР*. – 1984. – В. 5. – № 15. – С. 51-55.

48. **Кидяров, Б.И.** Новый нелинейно - оптический кристалл – октагидрат иодата алюминия / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев, Е.В. Пестряков, В.М. Тарасов // Известия РАН, серия физическая. – 1994. – Т. 58. – № 2. – С. 131-134.
49. **Kidyarov, V.I.** Growth of Polar $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Crystals from Aqueous Solutions / V.I. Kidyarov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – V. 74. – № 9. – P. 1255-1256.
50. **Архипов, С.М.** Влияние H_2O_3 на кристаллизацию иодата лития при испарении водных растворов / С.М. Архипов, В.А. Казьминская, Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // Известия СО АН СССР. – 1973. – В. 4. – № 9. – С. 39-43.
51. **Авдиенко, К.И.** Иодат лития. Выращивание кристаллов, свойства и применение./ К.И. Авдиенко, С.В. Богданов, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров, и др.; под ред. С.В. Богданов. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 4-5, 20-33, 131-132.
52. **Кидяров, Б.И.** Способ выращивания кристаллов иодата лития из растворов в статических условиях / Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // Кристаллография. – 1977. – Т. 22. – № 5. – С. 1113-1114.
53. Способ выращивания кристаллов гексагональной модификации иодата лития / Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий, Д.В. Шелопут // А.С. СССР, № 486777; В 01. J 17/04. (заявка № 1988004; приоритет 16.01.1974 г.). Опубл. 25.06.1977, Б.И. №23. – С. 189.
54. **Кидяров, Б.И.** Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 48-51.
55. **Кидяров, Б.И.** Выращивание кристаллов цинкита из раствора в расплаве оксидных солей цинка / Б.И. Кидяров, Р.Р. Невьянцева, Э.А. Демьянов // Известия СО АН СССР. – 1977. – В. 4. – № 9. – С. 125-129.
56. **Кидяров, Б.И.** Статистическое исследование кинетики зародышеобразования в расплавах. I. Скорость зарождения центров кристаллизации / Б.И. Кидяров, Ю.Б. Болховитянов, Э.А. Демьянов // ЖФХ. – 1970. - Т.44. – № 3. – С. 668-672.
57. **Пасько, П.Г.** Выращивание кристаллов цинкита методом парофазного гидролиза хлористого цинка / П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров, Т.Д. Левицкая, Р.Р. Невьянцева // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8. – № 2. – С. 424-425.
58. **Невьянцева, Р.Р.** Влияние концентрации компонентов в паре на рост кристаллов ZnO / Р.Р. Невьянцева, Б.И. Кидяров, Т.Д. Левицкая, П.Г. Пасько // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т.8. – № 3. – С. 494-499.
59. **Невьянцева, Р.Р.** Влияние физико - химических условий выращивания на морфологию кристаллов ZnO / Р.Р. Невьянцева, Т.Д. Левицкая, Б.И. Кидяров и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8. – № 3. – С. 488-493.
60. **Левицкая, Т.Д.** Термодинамический анализ и выращивание монокристаллов окиси цинка в системе $\text{ZnO} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2$ / Т.Д. Левицкая, П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т.10. – № 8. – С. 1481-1485.
61. **Пасько, П.Г.** Выращивание кристаллов цинкита перекристаллизацией ZnO в парах воды и водорода / П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – Т.12. – № 12. – С. 2228-2231.
62. **Логинов, С.В.** Ультразвуковые преобразователи и линии задержки ВЧ и СВЧ – диапазона на основе кристаллов окиси цинка / С.В. Логинов, Б.И. Кидяров, П.Г. Пасько, Д.В. Шелопут // Электронная техника. Серия 1. Электроника СВЧ. – 1976. – В. 6. – С. 52-56.

УДК 539.21:681.786.3

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова, Т.Ю. Зыков

Тверской государственной университет

170002, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов Δ и ψ было проведено определение толщины слоя SiO_2 на различных подложках.

Ключевые слова: эллипсометрия, диоксид кремния, наноразмерные пленки, толщина пленок, пространственный профиль пленок.

Введение

С течением времени методы измерения совершенствуются, добавляя новое в общепринятые основы и создавая новые методы с помощью современных технологий. В последние годы наука быстро продвигается в исследовании микро- и наноразмерных структур. Для успешного продвижения вперед в области нанотехнологий необходимо создание приборной базы, которая будет пригодной для научных исследований, и для технологического контроля в процессе производства. Причем, это может быть как создание новых методов исследования, так и совершенствование, и расширение областей применения существующих. Среди последних - такие общеизвестные методы, как электронная микроскопия [1], зондовая микроскопия [2], метод малоуглового рентгеновского рассеяния [3], а также относительно менее известные, к которым относится эллипсометрия [4]. Несмотря на свои большие возможности, этот метод не является общеизвестным. К современным технологиям методов контроля и исследования предъявляются такие требования, как бесконтактность, неразрушающий характер и оперативность измерения. Указанным требованиям в большинстве случаев удовлетворительно отвечает именно эллипсометрический метод исследования. Метод эллипсометрии относится к прогрессивным научно-экспериментальным нанотехнологиям, благодаря физической простоте работы с самыми простыми формами поляризованного когерентного света при эллиптической аппроксимации его полевых амплитудно-фазовых характеристик. На практике, метод показывает высокую чувствительность и информативность. Поверхность исследуемого образца остается чистой и не разрушенной. Измерения могут проводиться и в ходе процессов в вакууме, при высоких температурах и агрессивных условиях среды, что является незаменимым инструментом для контроля в процессе производства.

Метод и объекты измерений

Метод эллипсометрии основан на том, что свет после отражения от исследуемого образца изменяет свою форму поляризации. Основные уравнение эллипсометрии связывают между собой эллипсометрические параметры Δ и ψ и комплексные значения коэффициентов отражения по амплитуде R_p и R_s для p - и s - поляризованного света записываются в виде (индексы « p » и « s » соответствуют поляризации света в плоскости падения и перпендикулярно ей):

$$\rho = R_p/R_s = tg(\psi)e^{i\Delta}. \quad (1)$$

Отражённая волна формируется на границах контрастных сред, поэтому эллипсометрические измерения несут информацию об оптической структуре приповерхностной области и тех процессах, которые влияют на её оптические свойства.

Из уравнения (1) видно, что в процессе измерения определяются не абсолютные, а относительные величины – это является важным достоинством метода. По измеренным значениям Δ и ψ при решении обратной задачи эллипсометрии на основе выбранной модели рассчитываются оптические параметры поверхности образца. Глубина проникновения света зависит от поглощения материала и составляет, как правило, около сотни нанометров. Именно с такой глубины «считывается» вся полезная информация о структуре. Поэтому нет необходимости проводить послойное удаление материала, тем самым разрушая образец, чтобы измерить параметры глубинных слоев или делать его профилирование. Нужно только правильно расшифровать полученную информацию. Таким образом, данный метод с успехом может использоваться для контроля при ионной имплантации полупроводников [5], при измерении спектров оптических постоянных материалов [6], как аналитический метод контроля процессов синтеза [7], для контроля микроструктуры и квантово-размерной структуры материалов [8], качества поверхности [9], процессов абсорбции [10] и т.д. Объектами исследования могут служить тонкие пленки, поверхности различных материалов, в том числе анизотропных и жидких.

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» было проведено определение толщины слоя SiO_2 , полученного разными способами на кремниевой подложке Si , а также проведено определение толщины слоя полимера на кремниевой подложке Si . Для произведения измерений были использованы следующие образцы:

– Образец №1 – слой диоксида кремния на кремниевой подложке,

полученный методом термического окисления. Необходимо отметить, что слой двуоксида кремния формируется обычно на кремниевой пластине за счет химического взаимодействия в приповерхностной области полупроводника атомов кремния и кислорода. Кислород содержится в окислительной среде, с которой контактирует поверхность кремниевой подложки, нагретой в печи до температуры $T = 900 - 1200^\circ\text{C}$. Окислительной средой может быть сухой или влажный кислород (рис. 1).

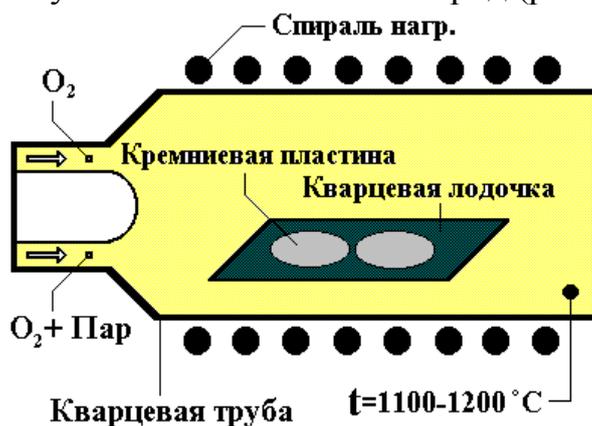


Рис. 1. Установка для получения образца (в современных установках пластины в подложкодержателе располагаются вертикально)

- Образец №2 – естественный слой диоксида кремния на кремниевой подложке, который образуется при низких температурах.
- Образец №3 – слой полимера на кремниевой подложке, полученный методом центрифугирования (метод нанесения тонких пленок, основанный на покрытии подложки раствором материала с последующим быстрым ее вращением, приводящим к испарению растворителя и образованию тонкой пленки).
- Образец №4 – слой диоксида кремния, напыленного на кремниевую подложку. Слой наносится напылением в вакууме, реактивным распылением в плазме кислорода.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты измерений эллипсометрических углов ψ , Δ образца №1 в зависимости от длины волны света. Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение, что толщина слоя диоксида кремния в этом случае имеет следующее значение $d = 683,59\text{ нм}$, с неоднородностью $dd = 25,7\text{ нм}$.

Для образца №2 были произведены измерения эллипсометрических углов ψ и Δ , в двух режимах – с компенсатором и без него (см. рис. 3). При измерении без компенсатора получено значение $d = 5,84\text{ нм}$, а толщина с компенсатором – $d = 3,87\text{ нм}$. Таким образом можно сделать вывод о том, что измерения одного и того же образца, проведенные с использованием

компенсатора, имеют меньше внешних «шумов» и позволяют получить более точные данные по толщине образца.

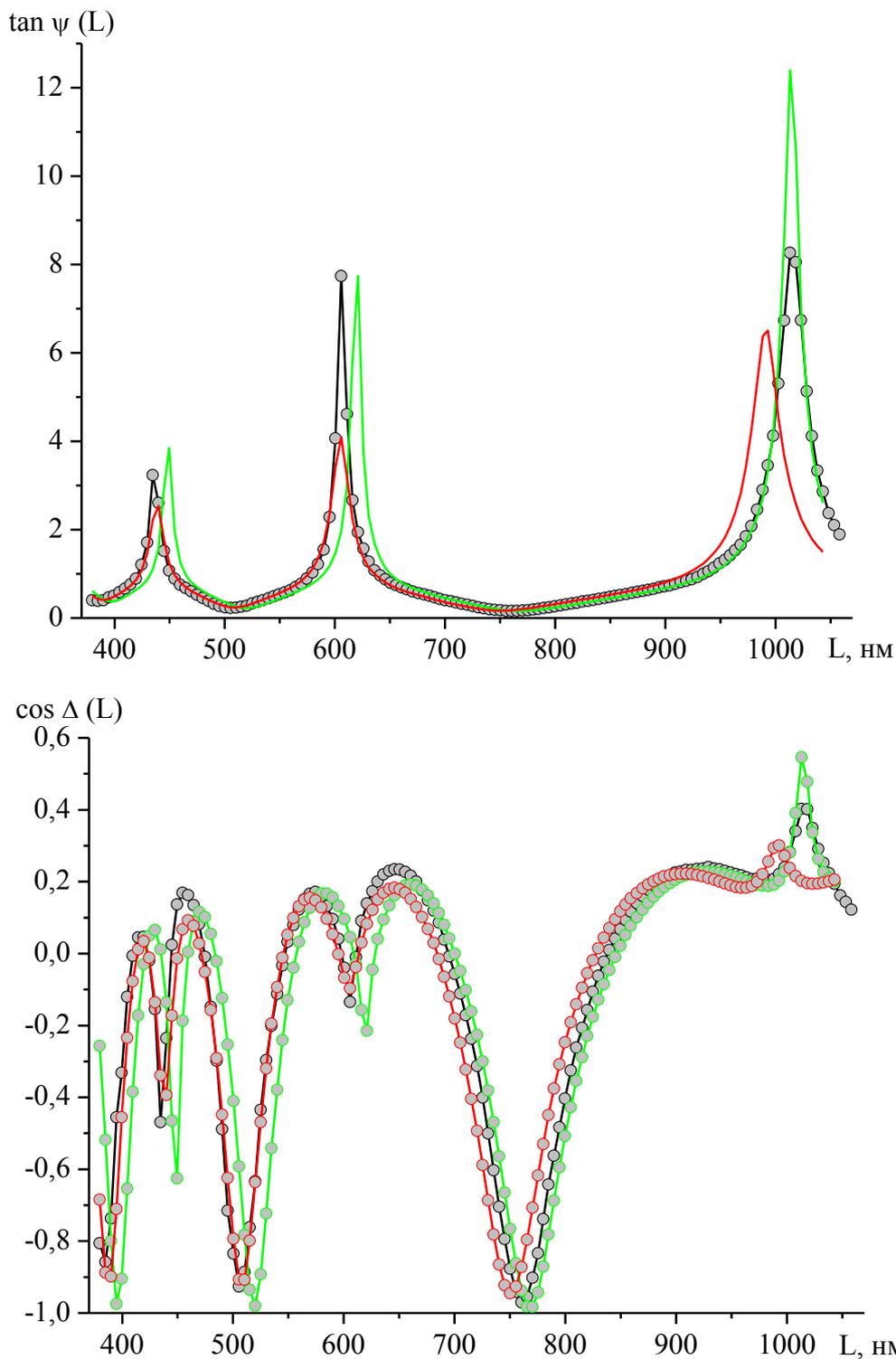


Рис. 2. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , слоя на кремниевой подложке, полученной методом термического окисления (образец №1). Черная кривая соответствует экспериментальным данным. Зеленая кривая соответствует подобранной в данной работе толщине и неоднородности. Красная кривая соответствует расчетным данным толщины и неоднородности

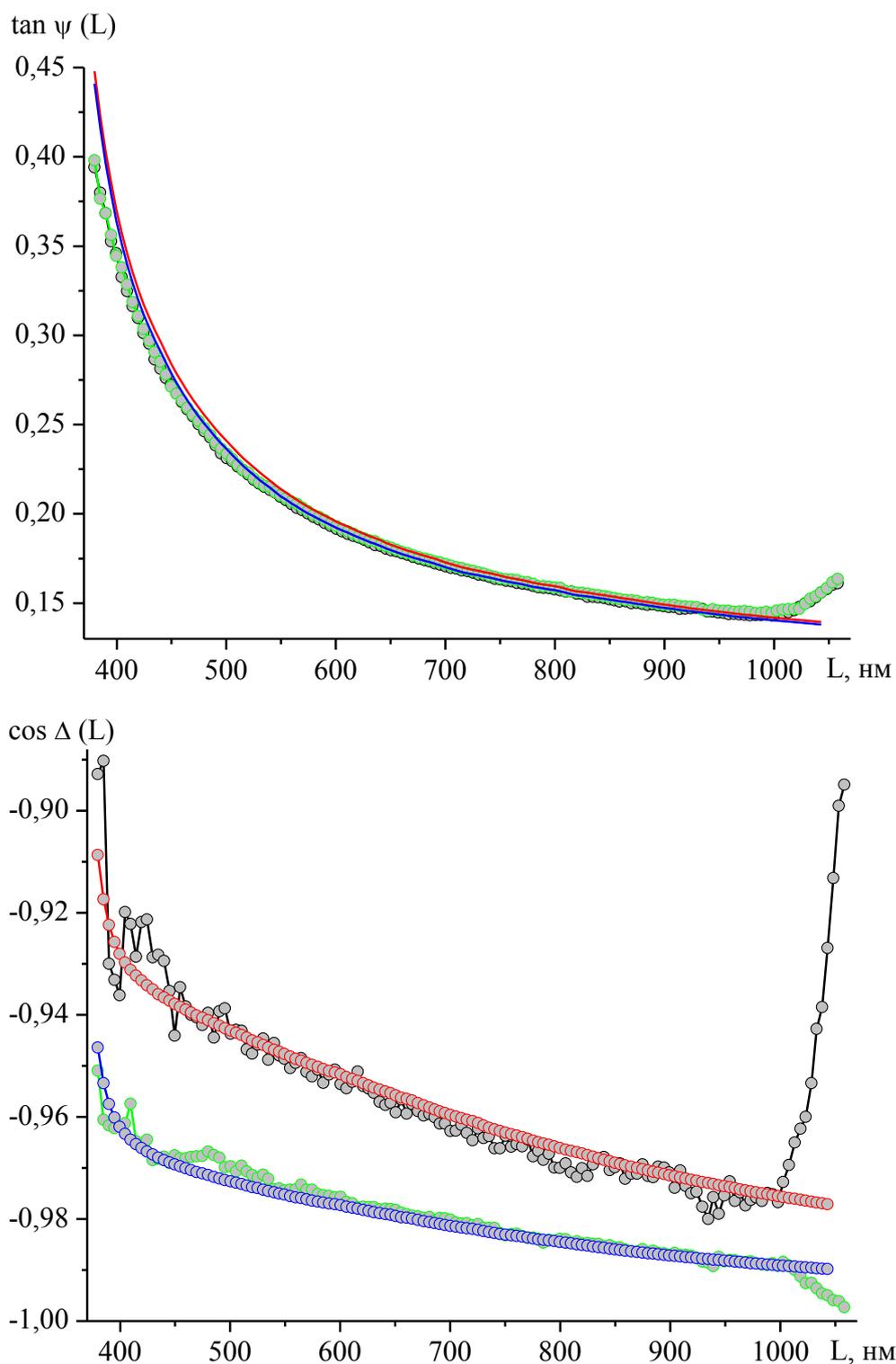


Рис. 3. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , слоя естественного оксида на кремниевой подложке (образец №2). Черная кривая соответствует экспериментальным данным для образца без использования компенсатора, а зеленая кривая соответствует измерению с использованием компенсатора. Красная и синяя кривые соответствуют расчетным данным толщины экспериментальных измерений

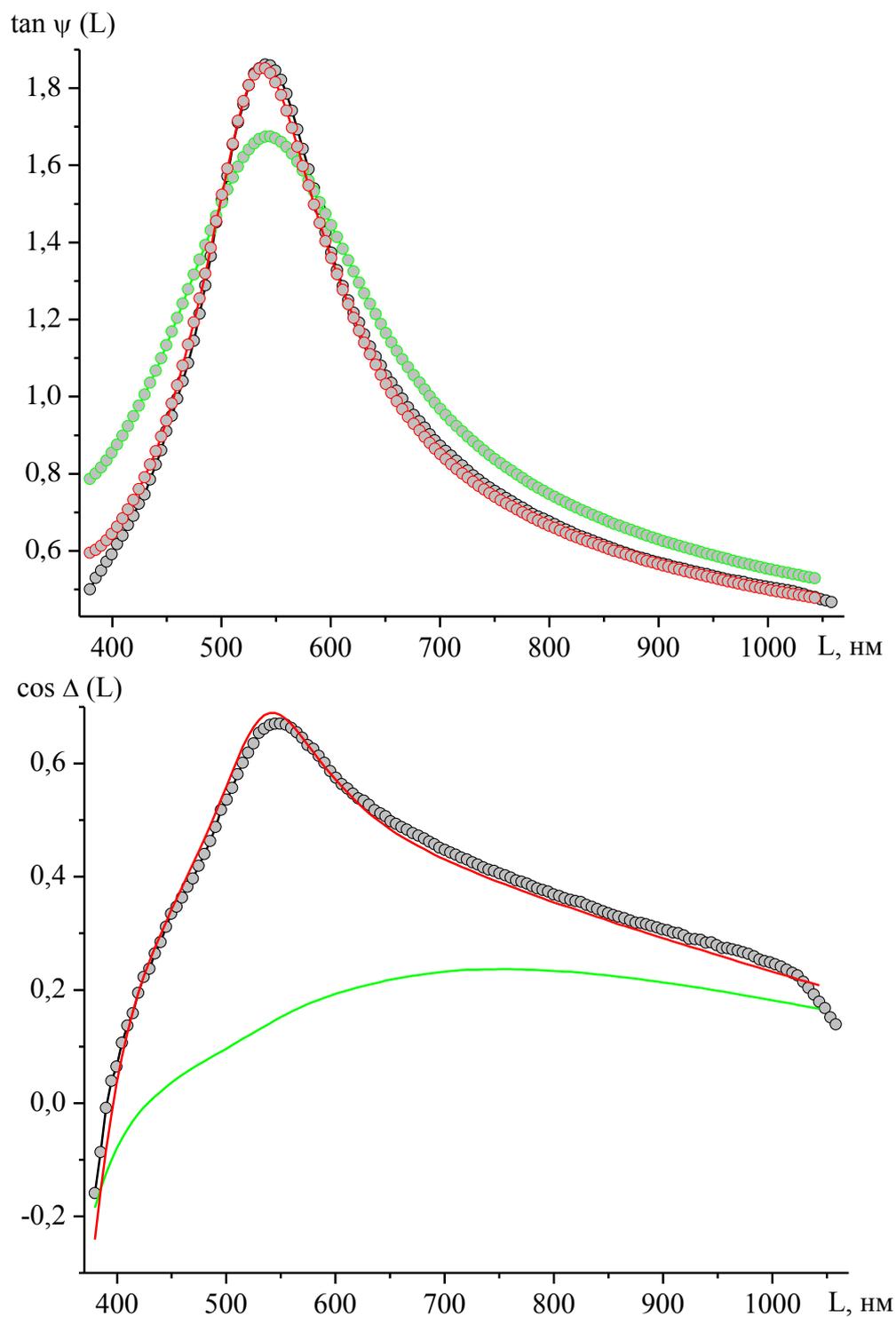


Рис. 4. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , слоя полимера на кремниевой подложке, полученный методом центрифугирования (образец №3). Черная кривая соответствует экспериментальным данным для образца. Зеленая кривая соответствует подобранной нами толщиной, неоднородностью и показателем преломления. Красная кривая соответствует расчетным данным толщины, неоднородности и показателя преломления

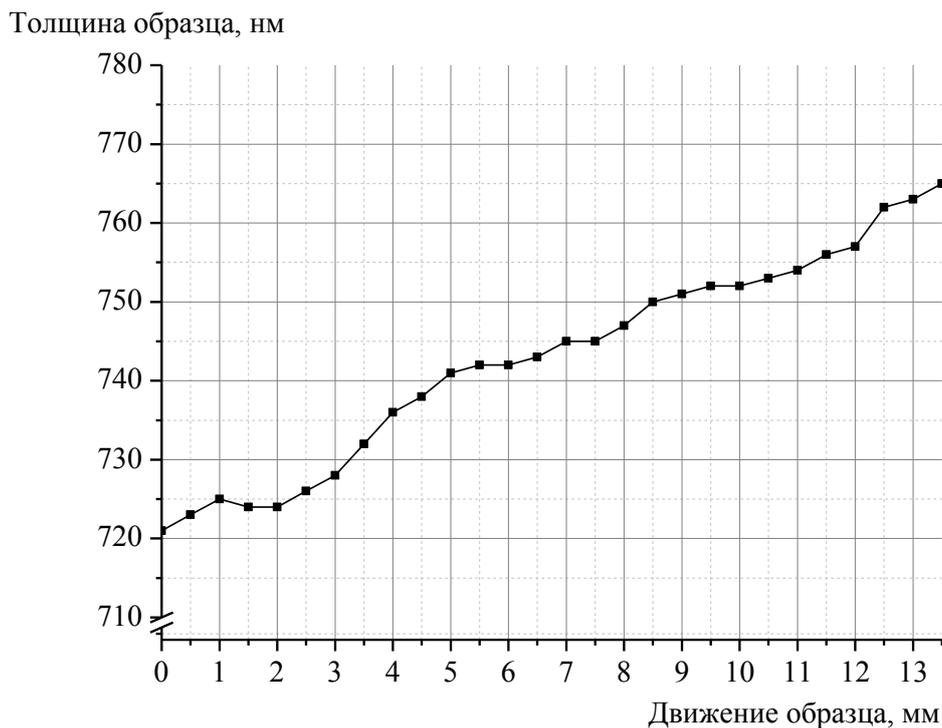


Рис. 5. Профиль толщины образца, слоя диоксида кремния, напыленного на кремниевую подложку (образец №4). Измерения толщины образца проводились от края до края с интервалом движения измеряемых участков 0,5 мм

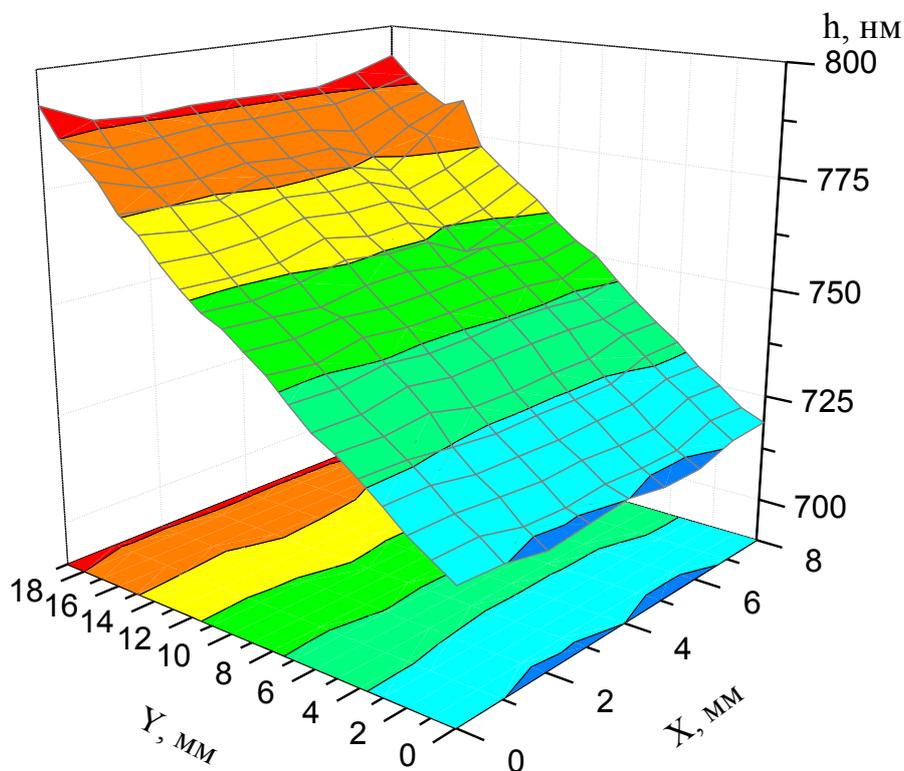


Рис. 6. 3D модель поверхности образца, слоя диоксида кремния напыленного на кремниевую подложку. Измерения проводились на участке размером 8×19 мм с шагом 1 мм

Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , слоя полимера на кремниевой подложке, полученный методом центрифугирования, представлены на рис. 4 (образец № 3). Сравнивая рис. 3 и рис. 4 видно, что вещество ложки существенно влияет на характер зависимостей эллипсометрических углов. Анализ полученных данных, даёт следующие значения для толщины и неоднородности плёнки соответственно $d = 96,66$ нм, $dd = 30,6$ нм, а также показателя преломления $n = 1,675$. Таким образом, комбинацией следования слоев в пленочных структурах можно добиваться определенных оптических свойств для требуемых технологических режимов.

Одной из важных характеристик контролируемой методом эллипсометрии является изготовление профиля слоя с четко заданной толщиной (диапазоном допустимых значений). Возможности спектральной эллипсометрии хорошо видны в частности на примере исследования структур «кремний на изоляторе», с отсеченным слоем кремния, полученных методом сращивания (Smart-Cut технология) [7]. Нами получен профиль поверхности слоя SiO_2 на напыленной кремниевой подложке Si (см. рис. 5, 6). Анализируя этот профиль, можно прийти к выводу, что лишь на небольших участках поверхности образца можно получить приблизительно одинаковые значения оптических постоянных. При этом как отмечается в [7] спектры оптических постоянных исследуемых слоев тесно связаны с энергетической структурой кристаллов, и спектральная эллипсометрия широко применяется в качестве инструмента для исследования зонной структуры кристаллов.

Заключение

Эллипсометрия является прецизионным и неразрушающим средством исследования свойств и структуры перспективных для нанотехнологии материалов. Кроме того, эллипсометрия широко применяется в нанотехнологии как средство технологического контроля. При этом очень часто комплекс данных, получаемых с помощью эллипсометрии, не может быть получен никаким другим методом исследования. Методы электронной и зондовой микроскопии, достоинства которых в исследовании наносистем неоспоримы, дают информацию о локальных участках образца. Для множества задач хорошее пространственное разрешение этих методов является весьма ценным качеством. Однако в ряде случаев, например, при исследовании структуры нанокompозитов или многослойных структур, часто требуется информация, обобщенная по плоскости образца. Эллипсометрия позволяет получать информацию о составе и структуре образцов, обобщенную по площади, но дифференцированную по глубине.

Кроме того, как показано в работе [11] для высокопреломляющих подложек нанесение специально подобранной диэлектрической пленки может существенно повысить чувствительность эллипсометрического метода для исследования нанослоев.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Библиографический список:

1. **Сушкин, Н.Г.** Электронный микроскоп / Н.Г. Сушкин. – М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1949. – 276 с.
2. **Миронов, В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: РАН, Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
3. **Свергун, Д.И.** Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. – М.: Наука, 1987. – 280 с.
4. **Ржанов, А.В.** Основы эллипсометрии / отв. редактор А.В. Ржанов, К.К. Свиташев и др. – Новосибирск: Наука, 1979. – 422 с.
5. **Зорин, Е.И.** Ионное легирование полупроводников / Е.И. Зорин. – М.: Энергия, 1975. – 128с.
6. **Андреев, С.В.** Определение оптических постоянных тонких металлических покрытий по спектрофотометрическим измерениям / С.В. Андреев, Н.Н. Карасев. // Тезисы докладов XXXI конференции ППС. – СПб: ГИТМО (ТУ), 2000.
7. **Рыхлицкий, С.В.** Эллипсометрия физико-химических процессов на межфазных границах / С.В. Рыхлицкий, В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, Н.Н. Михайлов. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т.8. – №4. – С. 327-333.
8. **Свиташев, К.К.** Эллипсометрия: теория, методы, приложения / отв. редакторы К.К. Свиташев, А.С. Мардежов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 253 с.
9. **Ржанов, А.В.** Эллипсометрия - метод исследования поверхности / отв. редактор А.В. Ржанов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 180 с.
10. **Рамм, В.М.** Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 655 с.
11. **Романенко, А.А.** О повышении чувствительности эллипсометрического метода исследования нанослоев / А.А. Романенко // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – Вып. 14. – С. 18-23.

УДК 541.64

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ НАНОПРОВОДА НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ДНК

П.В. Комаров*, П.С. Кутилин*, Л.В. Жеренкова**, Н.Ю. Сдобняков*, Д.Н. Соколов*

Тверской государственный университет

170002, Тверь, Садовый пер., 35

**кафедра теоретической физики, **кафедра общей физики*

nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: Методом Монте-Карло исследуются условия самосборки нанопровода на матрице ДНК в водном растворе. Металлическое покрытие формируется в результате электростатического взаимодействия отрицательно заряженных групп молекулы-матрицы и положительно заряженных функционализированных наночастиц золота. Оцениваются параметры, при которых в результате самосборки получается непрерывное металлическое покрытие.

Ключевые слова: потенциал Гупта, метод Монте-Карло, самосборка нанопровода, ДНК.

Современные методы наращивания производительности полупроводниковых устройств основаны на минимизации размеров используемой элементной базы. Главным препятствием дальнейшего повышения степени интеграции микросхем являются так называемые размерные эффекты. В настоящее время активно развивается концепция построения элементной базы из блоков нанометрового масштаба. Это направление получило название молекулярной электроники, поскольку ее методы и подходы основаны на явлениях самоорганизации органических и неорганических молекул. Биологические макромолекулы являются хорошей конструктивной основой для построения наноразмерных комплектов [1]. Большой практический интерес, в частности, вызывает молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) в силу таких важных свойств как механическая жесткость, высокая стабильность, программируемость, дешевизна получения и удобство в манипулировании [2]. В частности, компанией IBM уже разработана технология, предполагающая объединение традиционной литографии и метода самосборки структур на основе дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). В данном случае ДНК играет роль своеобразных «строительных лесов», обеспечивающих возможность точного позиционирования микроскопических элементов чипа — углеродных нанотрубок, нанопроводников и наночастиц. Способность структур ДНК к самоорганизации является ключевым фактором, необходимым для получения миниатюрных микросхем с высокой плотностью компоновки элементов. Как ожидается, новая технология позволит повысить быстродействие чипов, одновременно снизив их энергопотребление и затраты на производство.

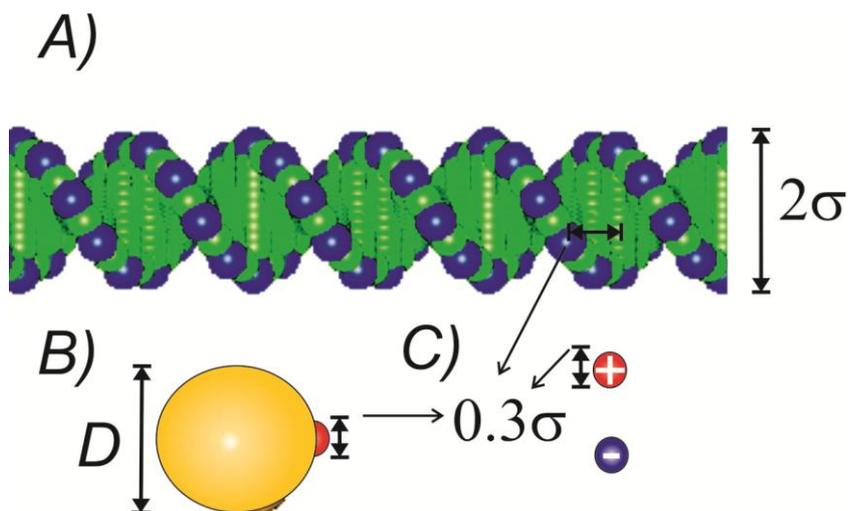


Рис. 1. Схематическое представление модели раствора, содержащего фрагмент ДНК (A), наночастицы золота (B) и одновалентные контрионы (C)

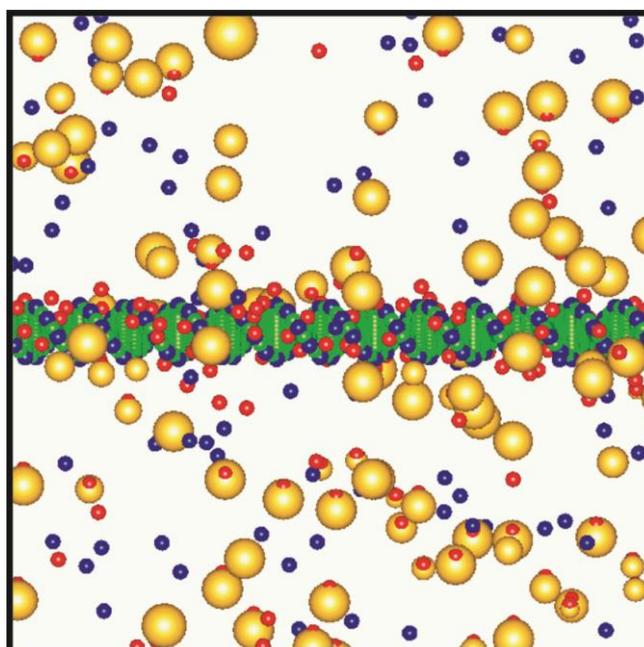


Рис. 2. Мгновенный снимок ячейки моделирования в начальном состоянии

В качестве метода получения проводящего металлического покрытия на матрице ДНК мы рассматриваем электростатический метод. В его основе лежит использование электростатического взаимодействия противоположно заряженных фосфатных групп ДНК и функционализированных наночастиц золота (НЧ) [3], для самосборки ультратонкого металлического слоя. Стабильность формирующемуся покрытию придает металлическое взаимодействие между соседними НЧ.

Сформулируем модель, использованную для описания данного процесса. Поскольку ДНК является жесткоцепной макромолекулой (персистентная длина ~ 150 пар оснований), ее модель была построена в

виде линейной последовательности оснований. Отрицательно заряженные силовые центры диаметра $0,3\sigma$ располагаются на расстоянии 2σ (σ – единица длины равная 10 \AA) на отрезках перпендикулярных оси макромолекулы. Расстояние между отрезками вдоль главной оси равно $0,34\sigma$.

При переходе от одной пары зарядов (моделирующих основания) к соседней, отрезок поворачивается на угол $2\pi/10$. Предполагается, что молекула полностью диссоциирована. Расстояние между парой зарядов заполнено перекрывающимися сферами диаметра $0,4\sigma$ с шагом $0,2\sigma$. Такое построение позволяет, в первом приближении, моделировать особенности двуспиральной структуры ДНК (см. рис. 1). Полное число пар оснований в модели предполагается равным 100, т.е. общая длина рассматриваемого фрагмента ДНК равна 34σ . Предполагается, что все наночастицы являются функционализированными, т.е. они несут на поверхности положительную заряженную группу. В данной работе используется бесструктурная модель НЧ, поскольку их внутренняя энергия при рассматриваемых условиях практически не изменяется. Средний диаметр наночастиц задавался параметром D . В модели предполагалось наличие полидисперсности в распределении диаметров НЧ, которое контролировалось значением дисперсии d (использовалось нормальное распределение для D). Для моделирования функциональных групп к поверхности НЧ дополнительно были присоединены сферические силовые центры диаметра $0,3\sigma$, заряд которых контролировался параметром q .

Одновалентные ионы, образующиеся при диссоциации ДНК и функциональных групп наночастиц, моделируются сферами диаметра $0,3\sigma$. Число положительных контрионов равно числу единичных зарядов на матрице ДНК. Количество отрицательных контрионов соответствует суммарному числу элементарных зарядов всех наночастиц. Таким образом, в системе соблюдается условие электронейтральности. Растворитель рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 80$. Пример начального состояния ячейки моделирования показан на рис. 2.

На основе атомистического, многочастичного потенциала Гупта [4,5] нами получено простое приближение для описания взаимодействия НЧ – НЧ. Для этого рассмотрим систему, состоящую из A атомов золота. Значение потенциальной энергии i -го атома металла как функция межатомного расстояния r_{ij} определяется посредством потенциала Гупта следующим образом:

$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^A g \exp(-C_1(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp(-2C_2(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1))}. \quad (1)$$

Для золота параметры потенциала имеют следующие значения: $\vartheta = 0,2061 \text{ eV}$, $C_1 = 10,229$, $\zeta = 1,79 \text{ eV}$, $C_2 = 4,036$, $D_{Au} = 2,88 \text{ \AA}$ [6]. Известно, что потенциал Гупта является короткодействующим. Легко убедиться, что для различных конфигураций атомов золота потенциальная энергия одного атома в зависимости от радиуса обрезки потенциала R выходит на насыщение уже при $R \approx 6 \text{ \AA}$ [7]. Это означает, что существенное влияние на отдельный атом металла оказывают соседи из его ближайшего окружения. Следовательно, при сближении двух НЧ их взаимодействие будет определяться не всеми атомами, а только теми, которые расположены в зоне контакта. К зоне контакта принадлежат атомы, расположенные на поверхностях НЧ, и расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала. Тогда потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц золота в первом приближении может быть представлена в виде простой формулы, куда входит среднее число атомов N в зоне контакта и расстояние между поверхностями НЧ $\Delta r_{\alpha\beta}$:

$$U_{\alpha\beta}^{NN}(\Delta r_{\alpha\beta}) = N(N-1)\vartheta \exp\left(-C_1 \frac{\Delta r_{\alpha\beta}}{D_{Au}}\right) - N \sqrt{(N-1)\zeta^2 \exp\left(-C_2 \frac{\Delta r_{\alpha\beta}}{D_{Au}}\right)}. \quad (2)$$

Число N устанавливается из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц; $\Delta r_{\alpha\beta}$ определяется как расстояние между поверхностями наночастиц α и β вдоль оси, соединяющей их центры. Достаточно высокую точность формулы (2) подтверждают численные расчеты энергии взаимодействия двух наночастиц на основе их атомистической модели с использованием потенциала (1) [7]. Таким образом, нами получена простая аппроксимация потенциала, описывающего взаимодействие наночастиц золота без учета их атомистической структуры. Использование парного потенциала (2) позволяет существенно экономить время в задачах численного моделирования коллоидных дисперсий НЧ переходных металлов.

Полная потенциальная энергия системы определяется как:

$$U = \sum_{\alpha=1, \alpha < \beta}^{N_{total}} (U_{\alpha\beta}^{excl} + U_{\alpha\beta}^Q + U_{\alpha\beta}^{NN}), \quad (3)$$

где N_{total} - общее число силовых центров в системе. Выражения для первых двух потенциалов, исключенного объема и экранированного кулоновского, имеют вид:

$$U_{\alpha\beta}^{excl} = \begin{cases} 4\varepsilon_{LJ} \left(\left(\frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2r_{\alpha\beta}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right), & r_{\alpha\beta} \leq r_0; \\ 0, & r_{\alpha\beta} > r_0; \end{cases} \quad r_0 = 2^{1/6} \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2}, \quad (4)$$

$$U_{\alpha\beta}^Q = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{\alpha\beta}} e^{-\kappa r_{\alpha\beta}}, \quad \kappa = \sqrt{4\pi\rho\Gamma/\sigma}. \quad (5)$$

Γ/σ - длина Бьеррума, равная $e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$, k - постоянная Больцмана, ρ - плотность подвижных контрионов в растворе (с единичным зарядом). Потенциал взаимодействия двух НЧ $U_{\alpha\beta}^{NN}$ описывается формулой (2).

Эволюция системы разыгрывается методом Монте-Карло. Компоненты раствора помещены в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Размер ребра ячейки равен длине фрагмента ДНК, т.е. 34σ . Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [8]. Каждая новая конфигурация строилась на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы или смещения одновалентного контриона (с равной вероятностью). Величина смещения частиц не превышала $0,288\sigma$. Силовые центры, образующие полианион, являлись неподвижными. Начальные координаты наночастиц выбирались случайным образом. Вероятность возникновения новой конфигурации оценивается на основе известного соотношения $\mathcal{P}(\Delta U) = \min\{1, \exp(-\Delta U/k_B T)\}$, где ΔU есть разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Подразумевается, что ДНК и наночастицы погружены в водный раствор с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 80$ и $T = 298\text{K}$.

На рис. 3 представлена зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц. При вычислении N_{agg} суммируются НЧ, как непосредственно, так и опосредованно через соседей, контактирующие с поверхностью матрицы. Из рисунка видно, что увеличение заряда наночастиц происходит постепенное падение числа НЧ, агрегирующих на поверхности полианиона, что может приводить к нарушению целостности проводящего слоя.

На рис. 4 показана зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц с целью изучения наличия полидисперсности в распределении диаметров НЧ путем изменения значением дисперсии $d = 0,2 - 0,4$. Поскольку, агрегационное число не может характеризовать качество металлического покрытия с точки зрения проводимости, сравнительную качественную оценку проводимости можно получить на основе расчета среднего числа прямых контактов N_{cont} наночастиц с их ближайшими соседями.

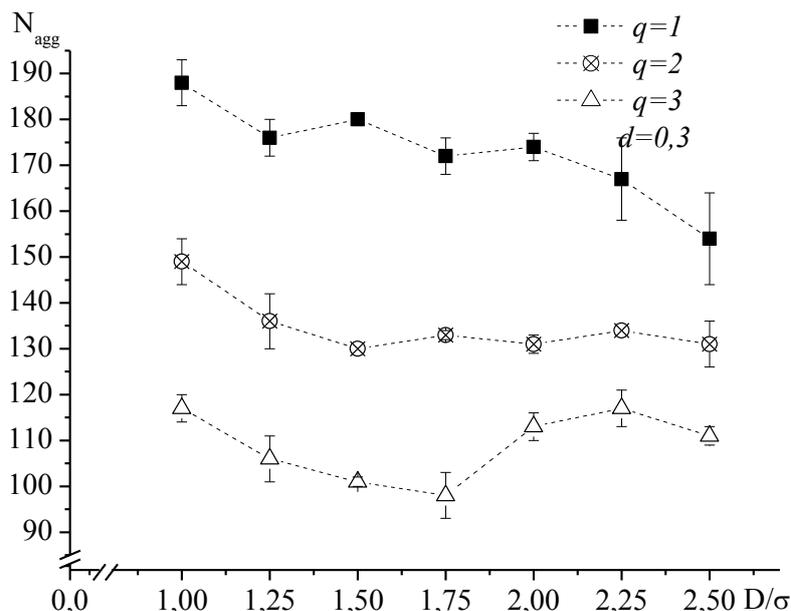


Рис. 3. Зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц при различных значениях заряда q

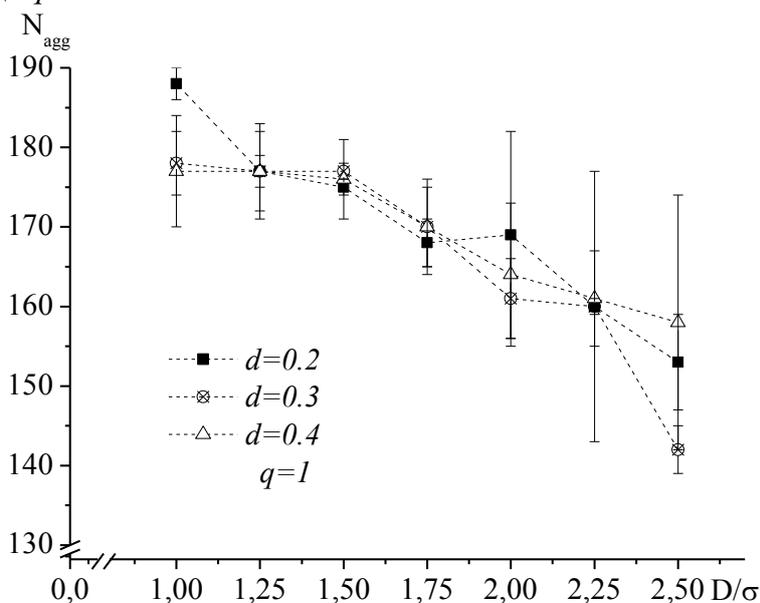


Рис. 4. Зависимость агрегационного числа N_{agg} от диаметра наночастиц при различных значениях дисперсии d

На рис. 5 приводится зависимость N_{cont} от диаметра наночастиц и заряда на их поверхности. Вертикальная линия указывает границу, слева от которой в металлическом слое существуют разрывы. Т.е. нельзя найти ни одной непрерывной цепи контактирующих НЧ, вдоль которой возможна свободная миграция электронов.

На рис. 6 представлена зависимость среднего числа прямых контактов N_{cont} наночастиц при наличии полидисперсности в распределении диаметров НЧ. При использовании электростатического

метода, квази-непрерывное металлическое покрытие формируется при всех $D > \sigma$ рассматриваемого диапазона. Кроме того, в Таблице 1 и 2 представлена визуализация контактов между наночастицами образующихся при изменении параметров моделирования.

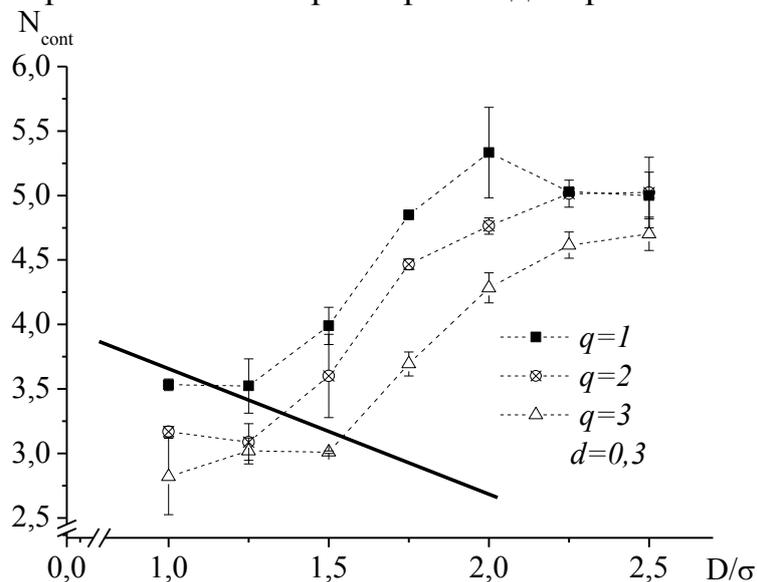


Рис. 5. Среднее число непосредственных контактов N_{cont} наночастицы агрегата с соседними наночастицами как функция диаметра НЧ при различных значениях заряда q . Для значений N_{cont} , лежащих левее сплошной линии, в металлическом слое существует, по крайней мере, один разрыв

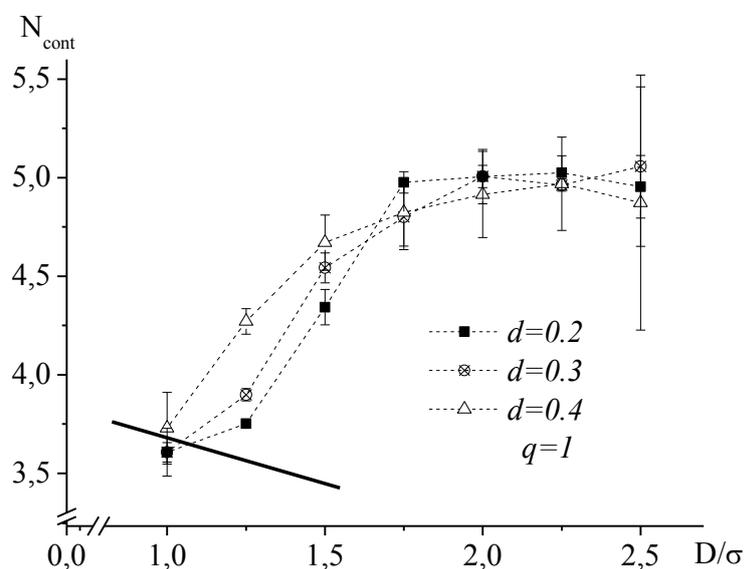
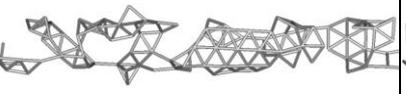
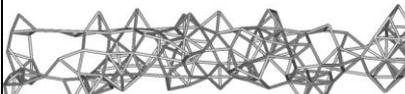
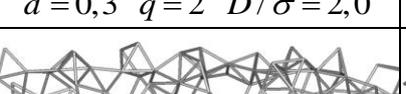
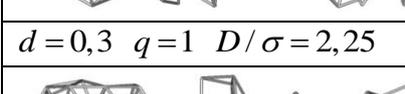
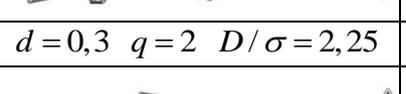
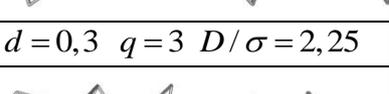


Рис. 6. Среднее число непосредственных контактов N_{cont} наночастицы агрегата с соседними наночастицами как функция диаметра НЧ при различных значениях дисперсии d . Для значений N_{cont} , лежащих левее сплошной линии, в металлическом слое существует, по крайней мере, один разрыв

Таблица 1. Схематическое изображение контактов между наночастицами получаемых при изменении заряда функциональной группы НЧ

		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,0$
		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,25$
		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,5$
		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=1,75$
		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=2,0$
		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=2,25$
		
$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,3 \quad q=2 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,3 \quad q=3 \quad D/\sigma=2,5$

Таким образом, в работе исследованы особенности самосборки нанопровода на основе электростатического взаимодействия матрицы ДНК с противоположно заряженными НЧ золота в условиях водного раствора. Показана принципиальная возможность получения непрерывных металлических покрытий из функционализированных наночастиц на матрице ДНК. Полученные результаты могут служить ориентиром при выборе оптимальных условий для процесса самосборки, при котором формируется непрерывное проводящее покрытие.

Таблица 2. Схематическое изображение контактов между наночастицами, получаемых при изменении дисперсности системы

$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,0$
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,25$
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,5$
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=1,75$
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,0$
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,25$
$d=0,2 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,3 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$	$d=0,4 \quad q=1 \quad D/\sigma=2,5$

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, а также проекта РФФИ № 09-03-00671-а.

Библиографический список:

1. **Niemeyer, С.М.** Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science / С.М. Niemeyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40. – P. 4128-4158.
2. **Bittner, А.М.** Biomolecular rods and tubes in nanotechnology / А.М. Bittner // *Naturwissenschaften*. – 2005. – V. 92. – P. 51-64.

3. **Жеренкова, Л.В.** Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 2007. – Т.69. – № 5. – С. 753-765.
4. **Gupta, R.P.** Lattice-Relaxation at Metal-Surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – P. 6265-6270.
5. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V.48. – P. 22-33.
7. **Комаров, П.В.** Самосборка металлоорганического наноагрегата на основе электростатического взаимодействия молекулы ДНК и поляризованных в ее поле наночастиц золота / П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, П.Г. Халатур, А.В. Хохлов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – Вып. 7-8. – С. 92-98.
8. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis et al // Journal of Materials Chemistry. – 1953. – V. 21. – P. 1087-1095.

УДК 621.82

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ТРИБОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ АБРАЗИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Л.Ф. Королева, С.В. Смирнова

Институт машиноведения УрО РАН

620219, Екатеринбург ГСП-207, ул. Комсомольская, 34

lq@itach.uran.ru

Аннотация: Предлагается механохимическая концепция полирования металлов как трибохимический процесс, состоящий из двух стадий: первая - образование оксидной пленки на поверхности металла в результате активирования трением, вторая стадия связана с разрушением и удалением оксидной пленки. Показано, что процесс, определяющий качество полирования металлов, это - процесс образования оксидной пленки на поверхности и ее удаление.

Ключевые слова: *механохимическое финишное полирование, твердые растворы оксидов, деформация, оксидные пленки, кинетика, шероховатость поверхности.*

Введение

Известно, что процесс полирования представляет собой финишную операцию обработки поверхности металла и является комплексным взаимодействием обрабатываемого материала, инструмента или полировальника, компонентов полировальной пасты и кислорода воздушной среды. Полирование с использованием дисперсных абразивных материалов можно представить как совокупность многих процессов: механического, адсорбционного, адгезионного и окисления поверхностного слоя. Исследуя механизм полирования, нельзя не отметить, что он обусловлен как механическим воздействием на поверхность полируемого изделия, так и образованием новых твердых фаз на границе раздела. Известны четыре основные концепции процесса полирования твердых тел. Первая концепция определяет процесс как скоростное массовое микрорезание неровностей поверхности твердых тел большим числом мельчайших шлифующих зерен с высокой интенсивностью съема в единицу времени. При полировании пластичных материалов, например, металлов, возможно пластическое деформирование поверхностного слоя, в то время как при обработке хрупких материалов, например, керамики - хрупкое скалывание. Как было ранее установлено, удельный вес работы трения в этих процессах довольно велик: 80% механической работы переходит в теплоту, а остальная часть превращается в потенциальную энергию деформации кристаллической решетки. Теплота возникает главным образом при трении абразивных частиц, производящих пластическое и упругое деформирование поверхности. Следующая теория полирования отдает преимущественное значение локальным пластическим деформациям. По определению Ребиндера полирование поверхностей

металлических изделий относится к процессам обработки давлением, когда под воздействием внешних сил в слоях, прилегающих к поверхности, возникает течение металла, приводящее к сообщению поверхности предельной гладкости. Введение поверхностно-активных веществ, являющихся адсорбционными пластификаторами металла, способствует снижению шероховатости трущихся поверхностей, ускоряет сам процесс и повышает качество полирования. Адсорбированные молекулы ПАВ, понижая поверхностное натяжение, уменьшают сопротивление пластической деформации поверхностного слоя, пластифицируют его. Это явление называют эффектом Ребиндера. Третья концепция, высказанная в начале XX века Бейльби как гипотеза, представляет полирование как плавление поверхностного слоя в результате трения и образование трибоплазмы на контактных точках вследствие накопления энергии, причиной которого является ограниченная скорость распространения возмущения в реальной системе, не являющейся непрерывной. В процессе преобразования энергии реализуется высокоактивное плазмopodobное состояние с высоким содержанием свободной энергии в твердом теле. Четвертая теория полирования твердых тел, в основном неметаллических, - это механохимическая. Изначально была предложена Гребенщиковым, а в дальнейшем развита Ребиндером и его учениками, связана с сорбционной механохимией. По теории сорбционной механохимии образование полированной поверхности происходит в результате срыва зернами абразивного порошка пленки поверхностного слоя, возникающего в процессе сорбции и химического действия смачивающей жидкости на поверхность стекла, при этом механосорбционная активация облегчает деформацию и механическое разрушение в адсорбированном слое.

Процесс полирования металлов отличается от полирования неметаллических тел. Нами предлагается механохимическая концепция финишного полирования металлов с применением трибохимически активных абразивных порошковых материалов. В данной статье с позиций механохимии (трибохимии) изложены результаты исследований процесса полирования стали аустенитно-мартенситной структуры. Поскольку до сих пор механизм полирования рассматривался в основном с точки зрения механики, а химическая сторона была недостаточно изучена, то в нашем эксперименте было обращено внимание на химическую сторону процесса полирования и выявлены механохимические особенности полирования металлов.

Механохимическая концепция полирования металлов

Как механическое воздействие, полирование является

многоцикловым процессом, осуществляемым трением под давлением на поверхности полируемого тела в присутствии полировальной пасты. Под действием зерен абразива происходит упругопластическая деформация металла, вызывающая изменение физико-химических свойств тонких приповерхностных слоев, в том числе термодинамического и химического потенциалов. Упругопластическая деформация определяется как функция от импульса силы действия зерен абразива.

С точки зрения химической природы процессы, происходящие при полировании, вносят разупорядочение и разрыв химических связей, сопровождающиеся высокой концентрацией активных центров на поверхности металла. Главная причина возрастания химической реакционной способности поверхности металла состоит в увеличении энтальпии из-за изменения его реальной структуры. Активируемый процесс движения дислокаций в приповерхностном слое приводит к локальной концентрации напряжений, определяющей химический потенциал поверхностных атомов металла μ_m по формуле [1]

$$\mu_m = RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} n, \quad (1)$$

где ρ , ρ_0 - плотность дислокаций соответственно в возбужденном и нормальном состоянии; n - число дислокаций.

Энергия упругих искажений решетки, возникающих вследствие пластической деформации тела, эквивалентна увеличению энтальпии тела, а в случае образования дислокаций, когда можно пренебречь энтропийной составляющей, она эквивалентна увеличению термодинамического потенциала.

Возможность адсорбции в результате трения (трибосорбции) паров воды на поверхности металла ведет к их взаимодействию с металлом с образованием гидратированных соединений, ускоряя окисление. Химические и физические эффекты, сопровождающие механическое разрушение структуры, обусловлены частичной ионизацией структурных дефектов и существованием в деформированном твердом теле как нейтральных, так и электрически заряженных центров. Дефектное состояние и реакционная способность механически обрабатываемой поверхности металла приводят за очень короткую продолжительность к возникновению пленки оксидного слоя, имеющего достаточно сильное адгезионное сцепление с металлической основой.

Рост оксидных пленок может быть выражен степенным законом при диффузионно-кинетическом режиме [2]:

$$h^n = k^n \tau, \quad (2)$$

где h – толщина пленки, τ - продолжительность образования пленки; k, n – коэффициенты.

При диффузионном контроле роста пленок действует параболический закон [2]:

$$h^2 = k\tau + C, \quad (3)$$

где k, C – постоянные.

В [3] определена эффективная энергия активации E образования оксидной пленки:

$$E = k_b T \ln \left(\frac{bC_i}{a} \right), \quad (4)$$

где a, b – константы, C_i – концентрация ионов металла, соответствующая образовавшемуся оксиду, k_b – константа Больцмана.

Следует учитывать, что в пленках металлах при полировании возникают напряжения, появляющиеся при росте пленки и изменении температуры вследствие различия коэффициентов линейного и объемного расширения металла и оксидов пленки. А главным образом, это – напряжения, возникающие при нагрузке, вызывающие в конечном итоге механические разрушения пленок на металлах. Это вносит значительные осложнения в простейшие законы окисления металлов и часто приводит к замене диффузионного контроля процесса окисления диффузионно-кинетическим или кинетическим контролем.

Процесс образования, разрушения и удаления пленки происходит циклически, локализуясь преимущественно в зоне выступов. В углублениях же скапливаются наночастицы, которые помимо всего прочего, экранируют от деформации и повреждения поверхностный слой, играя роль смазки. Под влиянием химического воздействия на обрабатываемую поверхность составляющих полировальной пасты поверхность покрывается тончайшим слоем сравнительно мягкого химического соединения, легко разрушающегося и удаляющегося с поверхности – оксида металла. Возникшая пленка легко снимается под нагрузкой через механическое действие частиц абразивного порошка, практически не царапая поверхности, если материал содержит тонкодисперсные фракции. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические фотографии поверхности стали ШХ-15, полученные в результате полирования трибохимически активным нанодисперсным абразивным материалом на основе твердых растворов оксидов алюминия и железа и твердых растворов оксидов алюминия и железа, модифицированных оксидом марганца [4,5]. С увеличением трибохимической активности абразивного материала (введение оксида марганца 0,005 мол.%) происходит более активное окисление приповерхностного слоя и образование оксидной пленки на большую глубину (рис. 1б).

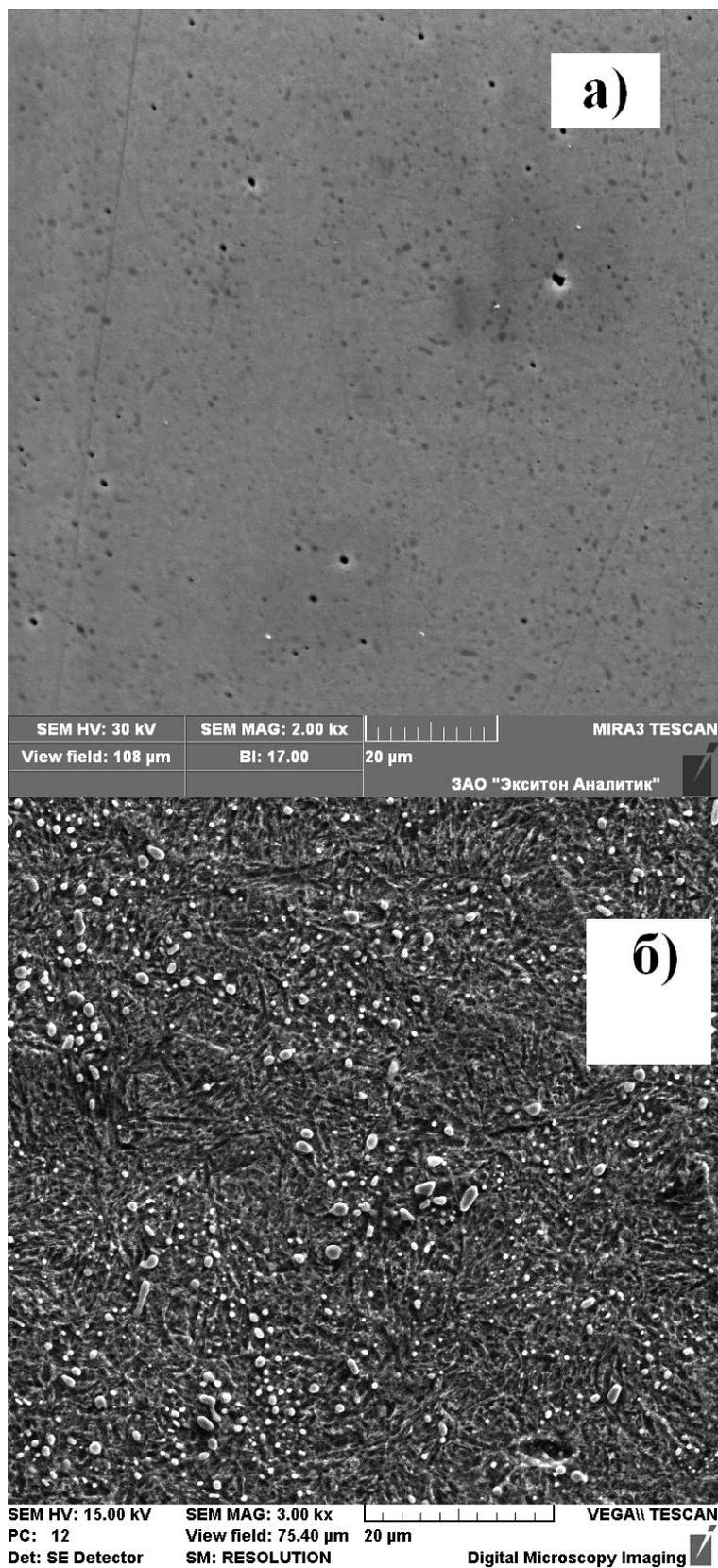


Рис. 1. Полированная поверхность стали ШХ-15 твердым раствором оксидов алюминия и железа (а) и модифицированным оксидом марганца твердым раствором оксидов алюминия и железа (б)

В этом случае в начальный период (в течение 15 мин) процесса отмечается увеличение массы полируемого образца на величину $1,2 \text{ мг/см}^2$, что соответствует толщине поверхностного слоя, подвергаемого окислению, равного 1500-4000 нм. Удаленная пленка обнажает ювенильную поверхность металла, которая тут же окисляется за доли секунды. Также было выявлено, что при полировании стали ШХ-15 происходит снижение микротвердости материала при применении в качестве абразивного материала твердых оксидов алюминия и железа от 10300 до 9250 - 9300 МПа, что свидетельствует о снятии приповерхностного упрочненного ранее слоя.

В начальной стадии полирования в результате химического действия компонентов пасты и механического воздействия абразивных частиц происходит образование оксидов в приповерхностном слое, а в присутствии воды, они могут переходить в гидроксосоединения:



Если представить механохимическое полирование как процесс на границе твердых тел, включающий окисление и образование оксидной фазы в приповерхностном слое, то всю систему правомерно рассматривать как двухфазную с разделяющей поверхностью и обменом ионами. Такие процессы относят к топохимическим, для описания кинетических закономерностей которых применимо уравнение Ерофеева-Колмогорова - Авраами [6]. Ранее для описания кинетики полирования стали ШХ-15 с участием реакций в приповерхностном слое были успешно применены данные уравнения [7]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (7)$$

где α - степень превращения атомов металла в оксиды и определяемая как относительная интенсивность съема металла C_i / C_{max} , n - число последовательных стадий при образовании центра новой фазы оксидов; k - константа процесса.

По производительности и выходу годных изделий наилучшим абразивным материалом для финишного полирования металлов с получением наношероховатой поверхности, не создающим деформации в приповерхностном слое металла, является твердый раствор оксидов алюминия и железа. Он оптимален как по форме, так по дисперсному составу: содержатся более 50% фракции 50 нм. На рис. 2 представлены результаты определения микрорельефа поверхности образцов стали, полученных при полировании методом атомносиловой микроскопии.

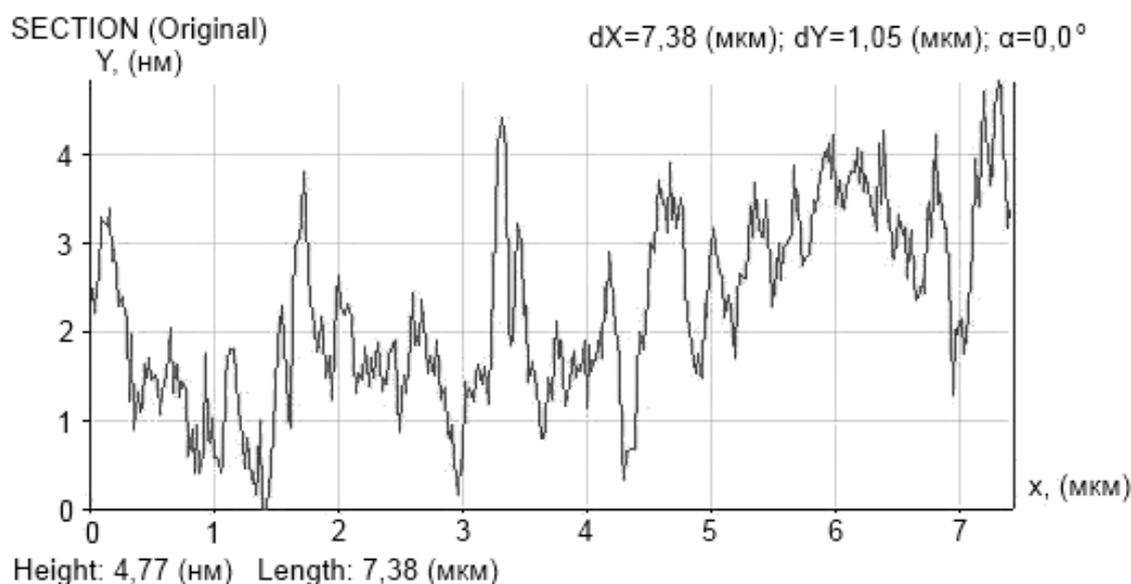
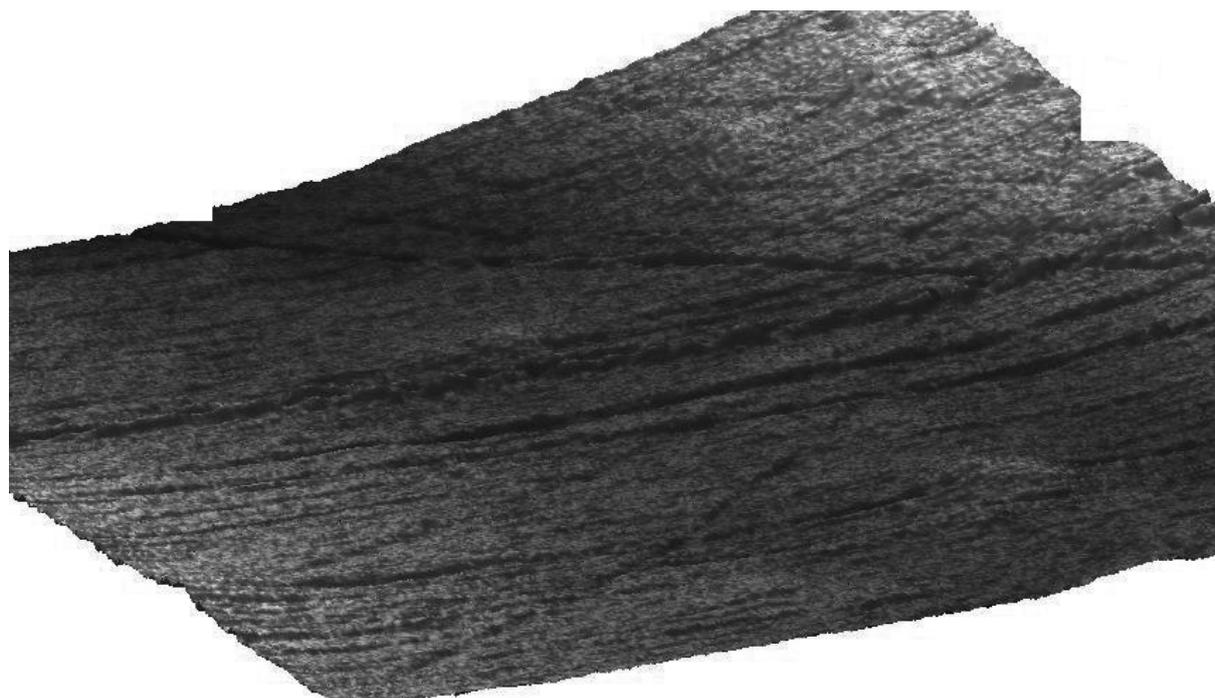


Рис. 2. Характерное АСМ изображение рельефа поверхности (верхний рисунок) и сечение поверхности полированных образцов стали ШХ-15, $R_a=0,004$ мкм (нижний рисунок)

Таким образом, полирование металлов представлено как механохимический процесс, в котором происходит механическая активация поверхности металла и абразивного материала на основе твердых растворов оксидов металлов, сопровождающаяся химическим процессом окисления металла.

Библиографический список:

1. **Гутман, Э.М.** Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1974. – 230 с.
2. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. – М.: Мир, 1982. – 575 с.
3. **Мухамбетов, Д.Г.** Механизм влияния влажности воздуха на скорость роста оксидной пленки / Д.Г. Мухамбетов, О.В. Чалая // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 3. – С. 57-61.
4. **Королева, Л.Ф.** Абразивные свойства нанодисперсного оксида алюминия-железа // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 10. – С. 1235-1242.
5. **Королева, Л.Ф.** Синтез и абразивные свойства нанодисперсных твердых растворов $Al_{2-x}Fe_xO_3$ и $Fe_{2-y}Al_yO_3$, модифицированных MoO_2 // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 12. – С. 1465-1471.
6. **Болдырев, В.В.** Реакционная способность твердых веществ (на примере реакции термического разложения). – Новосибирск: Издательство СО РАН, 1997. – 303 с.
7. **Королева, Л.Ф.** Трибохимическая активность абразивных материалов на основе смешанных оксидов в процессе полирования металлов // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 84-92.

УДК 538.245

**ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ
ТИПА R - Zr - Co - Cu - Fe**

М.Б. Ляхова, Е.М. Семенова, Н.П. Супонев, Р.П. Иванов
Тверской государственный университет
170100, Тверь, ул. Желябова, 33
Lahova_M_B@mail.ru

Аннотация: Приведены результаты АСМ-исследований наноструктуры гетерогенного сплава $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ в зависимости от режимов термических обработок. Показано, что в процессе термических обработок в обеих основных структурных составляющих сплава формируется «ячеистая» структура, обеспечивающая высококоэрцитивное состояние.

Ключевые слова: *высококоэрцитивное состояние, наноструктура, гетерогенный магнитотвердый сплав, атомно-силовая микроскопия.*

Сплавы редкоземельных интерметаллидов на основе кобальта являются основой для создания высокоэнергоемких постоянных магнитов. К базовым соединениям относятся $SmCo_5$ и Sm_2Co_{17} , характеризующиеся гексагональной кристаллической решеткой, высокой намагниченностью насыщения, температурой Кюри более 800°C и одноосной магнито-кристаллической анизотропией в широком температурном интервале, в том числе, и вблизи комнатной температуры. Это позволило создать на их основе спеченные постоянные магниты $Sm-Zr-Co-Cu-Fe$ с величиной максимального энергетического произведения $BH_{max} = 38$ МГс·Э [1–3].

Постоянные магниты являются автономным источником постоянного магнитного поля. Чтобы магнитный материал сохранял состояние остаточной намагниченности без внешнего поля необходимо присутствие в образце регулярной структуры неоднородностей, которые служат центрами задержки смещения доменных границ. Оптимальные размеры неоднородностей эффективно задерживающих доменные границы по порядку величины должны быть сравнимы с шириной границ, то есть не превышать десятков нанометров.

При создании постоянных магнитов ферромагнитный сплав измельчается, прессуется в магнитном поле и спекается для того, чтобы сформировать микроструктуру, представляющую собой чередование областей основной фазы и межзеренных границ, выполняющих роль нанонеоднородностей. Размер зерен в порошковых магнитах составляет 10–100 мкм, ширина межзеренных границ – до 10–50 нм. В результате, после намагничивания до насыщения во внешнем магнитном поле, магнит сохраняет состояние остаточной намагниченности, поскольку для полного

размагничивания необходимо приложить обратное размагничивающее коэрцитивное поле, под действием которого доменные границы могут преодолеть энергетические барьеры, образованные наноразмерными неоднородностями. Коэрцитивное поле (H_{CI}) является важной структурно-чувствительной характеристикой магнитного материала. Его величина может варьироваться в широких пределах для магнитных материалов одного и того же химического состава в зависимости от технологических режимов приготовления постоянных магнитов и термических обработок.

Современные технологии позволяют реализовать в материале не только упорядоченную микро-, но и наноструктуру. Например, методики спиннингования позволяют получать нанокристаллические порошковые магниты, что в ряде случаев позволило значительно повысить H_{CI} .

Реализовать упорядоченную наноструктуру и высококоэрцитивное состояние в литом образце удалось в сплавах системы $R-Co$ легированных железом, медью и цирконием – $R-Zr-Co-Cu-Fe$ где R – редкоземельный металл (Sm, Gd) [1-3].

Целью данной работы являлось изучение влияния параметров наноструктуры на магнитные свойства сплавов системы $R-Zr-Co-Cu-Fe$. В качестве объекта исследования был выбран гетерогенный сплав $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$.

Исходные сплавы были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона, после чего подвергались термическим обработкам (ТО) по различным режимам. Гомогенизация проводилась при $1175^{\circ}C$ в течение 3 часов с резкой закалкой для фиксирования высокотемпературных твердых растворов в структурных составляющих сплава. Далее сплав подвергался изотермическому отжигу при $800^{\circ}C$ в течение 8, 16 и 24 часов по двум режимам: ТО-1: закалка от температуры отжига до комнатной температуры; ТО-2: медленное охлаждение до $400^{\circ}C$ со средней скоростью $2^{\circ}C/мин$. В процессе таких длительных низкотемпературных отжигов частично или полностью проходят процессы распада и формируется необходимая структура нанонеоднородностей [1-3].

Исследование микроструктуры были выполнены методами оптической металлографии на микроскопе Axiovert 200MAT (Zeiss). Наноструктура сплавов выявлялась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (NT-MDT). Для выявления микроструктуры применялись методы химического и электрохимического травления. Магнитные измерения выполнены методом вибрационного магнитометра в полях до 30 кЭ.

Микроструктура сплава после выплавки включает три микроскопических структурных составляющих: А – со стехиометрическим

соотношением близким к $R(\text{Co}, \text{Cu})_5$, $B - R_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$, $C -$ составляющая, обогащенная цирконием.

На рис. 1 приведена микроструктура исходного литого образца $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{Co}_{0,690}\text{Cu}_{0,088}\text{Fe}_{0,222})_{6,0}$, выявленная методом химического травления на призматической плоскости образца: темные области соответствуют составляющей A , серые – B , белые – C .

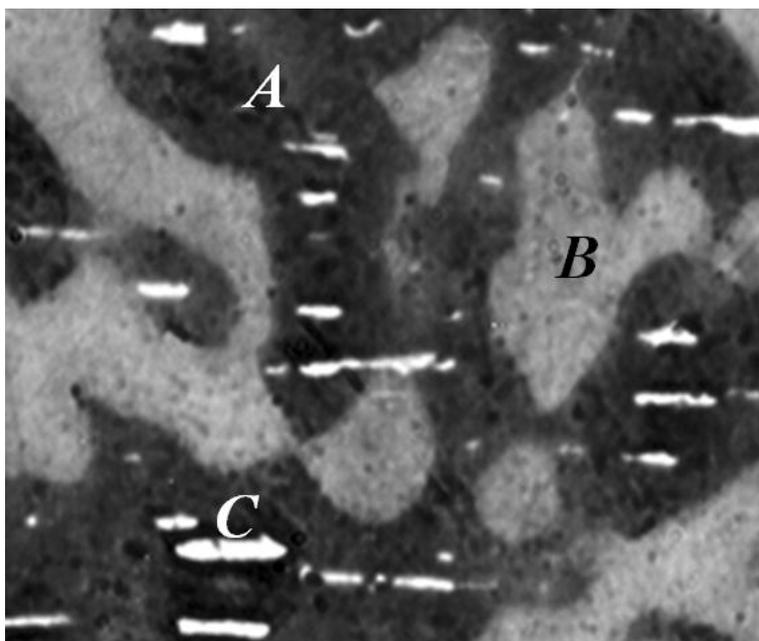


Рис. 1. Микроструктура, на призматической плоскости литого образца $(\text{Gd}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})(\text{Co}_{0,69}\text{Cu}_{0,088}\text{Fe}_{0,222})_{6,0}$

В процессе термических обработок относительное содержание структурных составляющих в сплаве практически не меняется, однако внутри них формируется наноструктура. В составляющей B формируется регулярная наноразмерная «ячеистая» структура. Методами просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что размеры ячеек составляют порядка 50–150 нм [4]. Границы «ячеек» обогащены медью и являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ. «Ячеистая» наноструктура, возникающая в процессе термических обработок в гетерогенных сплавах данного типа, является причиной высоких значений их коэрцитивного поля (более 30 кЭ).

В данной работе исследования наноструктуры выполнялись методами атомно-силовой микроскопии. На рис. 2 приведены АСМ-изображения, зарегистрированные в области составляющих A (рис. 2 а) и B (рис. 2 б) после гомогенизации сплава. Видно, что в сплаве отсутствует регулярная наноструктура.

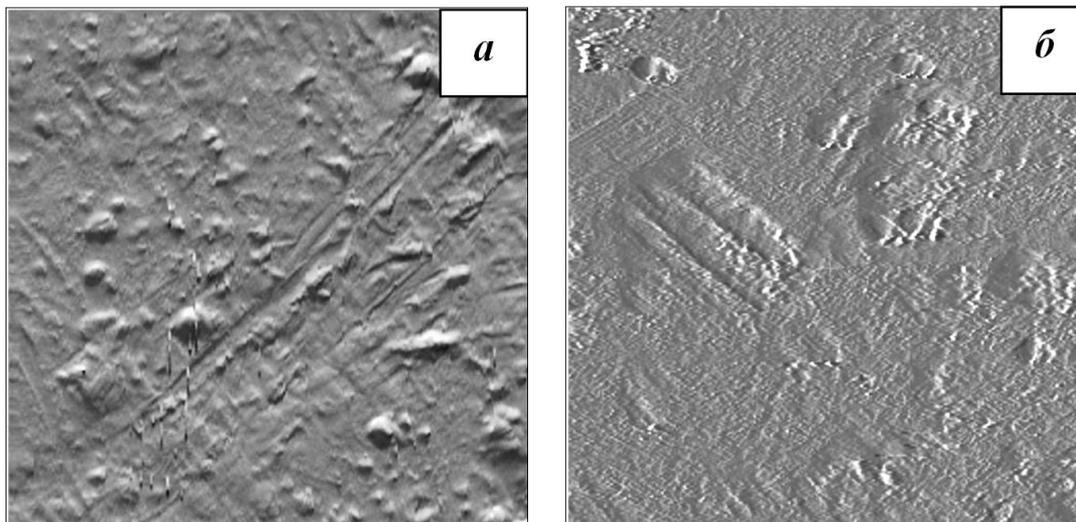


Рис. 2. АСМ-изображения (2x2 мкм) поверхности гомогенизированного образца $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ после электрохимического травления. а) структурная составляющая А, б) структурная составляющая В

После термических обработок в образцах формируется «ячеистая» наноструктура. Причем, как видно из рис. 3, регулярная наноструктура формируется в обеих основных структурных составляющих: в А наблюдается структура «ячеек» имеющих округлую форму, а в В – «ячейки» имеют форму близкую к параллелепипедам с углами 60° и 120° .

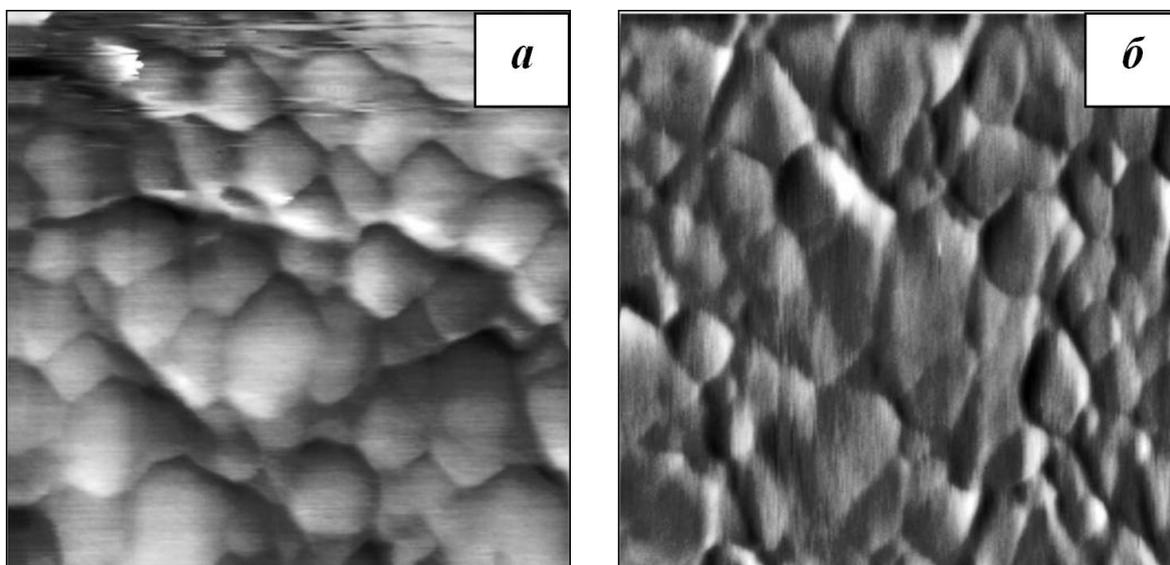


Рис. 3. АСМ-изображения (0,5x0,5 мкм) на поверхности образца $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$, после отжига при 800°C в течение 24 часов и медленного охлаждения до 400°C со средней скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин.}$ а) структурная составляющая А, б) структурная составляющая В

Средние размеры «ячеек» изменяются в интервале от 50 до 100 нм в зависимости от режима термических обработок. Во всех исследованных образцах размеры «ячеек» в составляющей *B* оказались крупнее на 5–10 нм, чем в составляющей *A*. Значительное укрупнение «ячеек» на 20–30 нм происходит в процессе изотермического отжига при 800°C.

Важным выводом является факт наличия «ячеистой» наноструктуры в обеих структурных составляющих сплава. По данным работ [4-5] именно структурная составляющая *B* определяет величину коэрцитивного поля материалов данного типа. Однако результат, представленный в данной работе, показывает, что структурная составляющая *A* также находится в высококоэрцитивном состоянии.

Особенности наноструктуры составляющих *A* и *B* обуславливают смешанный механизм перемагничивания в сплавах данного типа. В [6] было установлено, что в сплавах *R-Zr-Co-Cu-Fe* реализуются два механизма перемагничивания: задержка смещения доменных границ и необратимое вращение вектора намагниченности. Из анализа наноструктуры, можно сделать вывод о том, что механизм второго типа реализуется в составляющей *B*, в которой «ячейки» представляют собой однодоменные области, окруженные немагнитной обогащенной медью прослойкой. Механизм смещения доменных границ реализуется в составляющей *A*, которая близка по составу и структуре к квазибинарным соединениям типа $R(Co, Cu)_5$.

Результаты магнитных измерений образцов, представленные на рис. 4, показывают, что увеличение длительности отжига от 8 до 24 часов приводит к росту коэрцитивного поля от 18 до 25 кЭ.

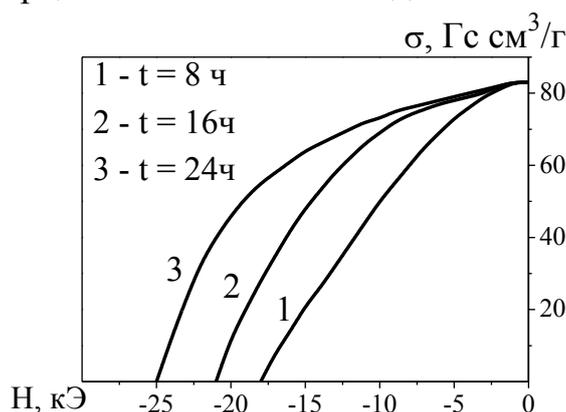


Рис. 4. Кривые размагничивания образцов $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ после отжига по режиму ТО-2

Оптимальная наноструктура формируется при длительном (24 часа) отжиге: содержание меди в границах «ячеек» становится достаточным для того, чтобы они служили эффективными центрами задержки смещения

доменных границ. При 8-часовом отжиге процесс формирования наноструктуры не успевает завершиться, что подтверждается относительно низкой величиной H_{CI} . Увеличение длительности отжига позволяет завершиться процессу формирования «ячеистой» структуры и приводит к росту коэрцитивного поля.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 -2013 годы (П745).

Библиографический список:

1. **Yoneyama, T.** $Sm_2(Co,Cu,Fe,Zr)_{17}$ magnets having high iH_c and $(BH)_{max}$ / T. Yoneyama, A. Fukuno, T. Ojima // Proceedings of the Third International Conference on Ferrites (ICF-3). – Kyoto, Reidel, Dordrecht, 1980. – P. 362-365.
2. **Супонев, Н.П.** Структура и магнитные свойства сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии. 1. Структурные составляющие и процессы перемагничивания / Н.П. Супонев, Е.Б. Шаморикова, А.Г. Дормидонтов, Ю.В. Титов, А.А. Лукин, В.В. Левандовский // Физика магнитных материалов. – Калинин: КГУ, 1988. – С. 93-105.
3. **Супонев, Н.П.** Структура и магнитные свойства сплавов Sm-Zr-Co-Cu-Fe в высококоэрцитивном состоянии. 2. Модель формирования структуры / Н.П. Супонев, А.Г. Дормидонтов, В.В. Левандовский, Е.Б. Шаморикова, Е.М. Некрасова // Физика магнитных материалов. – Тверь: ТвГУ, 1992. – С. 78-98.
4. **Yan, A.** Microstructure, microchemistry, and magnetic properties of melt-spun $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_z$ magnets / A. Yan, O. Gutfleisch, A. Handstein, T. Gemming, K.-H. Muller // Journal of Applied Physics. – V. 93. – № 10. – P.7975-7977.
5. **Romero, S.A.** Interacting Stoner–Wohlfarth behavior in hysteresis curves of $Sm(CoFeCuZr)_z$ magnets / S.A. Romero, M.F. de Campos, H.R. Rechenberg, F.P. Missell // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – P. e73-e76.
6. **Ляхова, М.Б.** Магнитный гистерезис сплавов $(R,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ / М.Б. Ляхова, Н.П. Супонев, Е.М. Семенова // Материаловедение. – 2002. – № 8. – С. 26-31.

УДК 548.528: 539.89+541.182

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ ИЛИ РАСТЯЖЕНИИ КРИСТАЛЛА

М.Н. Магомедов

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
367030, Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а
mahmag4@mail.ru

Аннотация: получены выражения для зависимости удельной поверхностной энергии σ и ее изохорной производной по температуре $(\partial\sigma/\partial T)_V$ от относительного объема V/V_0 кристалла простого вещества. Показано, что изотерма $\sigma(V/V_0)$ имеет максимум при $(V/V_0)_{\max} < 1$, уменьшается при сжатии либо растяжении, переходя при определенных значениях $(V/V_0)_{frs} < (V/V_0)_{\max} < 1$ и $(V/V_0)_{frL} > 1$ в отрицательную область: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$. Это должно вызвать фрагментацию кристалла при $V/V_0 < (V/V_0)_{frs}$ или $V/V_0 > (V/V_0)_{frL}$.

Ключевые слова: поверхностная энергия, температура Дебая, параметр Грюнайзена, сжатие, растяжение, неон, железо, фрагментация, ядро Земли.

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна и приближение взаимодействия «только ближайших соседей», для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла (σ) и ее производной по температуре (T) было получено [1, 2]:

$$\sigma = -\frac{k_n D R^2 L_e}{12\alpha^{2/3} r_0^2}, \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V = -\frac{3\gamma k_b R^2}{2\alpha^{2/3}(b+2)r_0^2} F_E\left(\frac{\Theta_e}{T}\right), \quad (1)$$

где k_n – первое координационное число, $R = r_0/c$, c – расстояние между центрами ближайших атомов, $\alpha = \pi/(6 \cdot k_p)$, k_p – коэффициент упаковки структуры, k_b – постоянная Больцмана, D и r_0 – глубина и координата минимума парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b \left(\frac{r_0}{r}\right)^a \right], \text{ где } b > a. \quad (2)$$

Входящие в (1) функции L_e и $F_E(y)$ имеют вид:

$$L_e = U(R) + \frac{18\gamma k_b \Theta_e}{(b+2) D k_n} E_w\left(\frac{\Theta_e}{T}\right), \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y)-1]^2},$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y)-1]}, \quad y = \frac{\Theta_e}{T} = \frac{3\Theta}{4T}, \quad (3)$$

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta_e}{\partial \ln V}\right)_T, \quad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T.$$

Функции Θ_e , Θ , γ и q – это температуры Эйнштейна и Дебая ($\Theta = (4/3)\Theta_e$), первый и второй параметры Грюнайзена, которые зависят от плотности

кристалла и параметров потенциала (2). Для потенциала (2) выражение для температуры Дебая имеют вид [2, 3]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad \xi = \frac{9}{k_n^0}, \quad (4)$$

где функция $A_w(k_n, c)$ возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний»:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_0 m}, \quad k_n = k_n^0 (1 - \phi_v). \quad (5)$$

Здесь k_n^0 – число всех ячеек (как занятых, так и вакантных) ближайших к данному атому, \hbar – постоянная Планка, m – масса атома, ϕ_v – вероятность обнаружить вакансию в структуре из $N + N_v$ ячеек [2, гл. 4].

Из (4) можно найти выражения для первого и второго параметров Грюнайзена:

$$\gamma = -[\partial \ln \Theta / \partial \ln V]_T = (b+2) / [6(1+X)], \quad (6)$$

$$q = [\partial \ln \gamma / \partial \ln V]_T = \gamma X (1+2X) / (1+X), \quad \text{где } X = A_w \xi / \Theta. \quad (7)$$

Выражения (4)-(6) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для элементарных кристаллов [2, 3]. Отметим, что здесь полагалось, что Θ , γ и q не меняются при изохорном нагреве. В противном случае выражение для Θ примет более сложный вид [2, гл. 2].

Из (3) легко видеть, что при $T = 0K$ и при любых значениях давления имеем: $F_E(y = \infty) = 0$, что приводит к пределу:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = \max \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -0. \quad (8)$$

Формулы (1) были апробированы при низком давлении ($P \cong 0$) и температурах от 0 К до плавления (T_m). Было получено хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [1, 2].

При низких давлениях и комнатных температурах, т. е. при $R = r_0/c \cong 1$ и $T \cong \Theta_e$ из (3) имеем: $U(R \cong 1) = -1$, $E_w(y \cong 1) = 1,082$, $F_E(y \cong 1) = 0,921$. Отсюда для «классического» вещества (т.е. при $k_n D / (k_b \Theta_e) \ll 1$) имеем: $L_e(R \cong 1) \cong -1$. Тогда из (1) следует, что данные функции при этих условиях должны удовлетворять неравенствам:

$$\sigma \cong \frac{k_n D}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} > 0, \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V \cong - \frac{3 \gamma k_b}{2 \alpha^{2/3} (b+2) r_0^2} < 0. \quad (9)$$

В данной работе мы изучим вопрос: как ведут себя функции поверхностной энергии и ее производной по температуре при изотермическом всестороннем сжатии или растяжении кристалла?

Как видно из (4)-(7), при предельном сжатии (т.е. $c/r_0 \rightarrow 0$, $A_w \rightarrow \infty$) выполняются предельные соотношения:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4 k_n D}{9 k_b}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = 0, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b+2}{3}, \quad (10)$$

где V/V_0 – отношение молярных объемов при давлении P и температуре T , и при $P=0$ и $T=0K$: $V_0 = N_A (k_p \cdot \pi/6) r_0^3$, где N_A – число Авогадро.

Из (10) следует, что при предельном сжатии ($V/V_0=0$) значения температуры Дебая и второго параметра Грюнайзена достигают максимумов, а функция $\gamma(V/V_0)$ при $V/V_0 \rightarrow 0$ стремится к нулю по степенной зависимости $\propto (V/V_0)^{(b+2)/3}$. Природа максимума у функции Θ_0 при $V/V_0=0$ обусловлена усилением роли квантовых эффектов с ростом давления. При $V/V_0 \rightarrow 0$ амплитуда «нулевых колебаний» в ячейках становится сравнимой с расстоянием между центрами ячеек. Это ведет к туннельному переносу атомов по кристаллу и к тому, что функция $\Theta_0(V/V_0)$, достигнув максимума, уже не будет зависеть от давления.

Отметим, что на возможность перехода вещества в состояние квантовой жидкости при сверхсильном сжатии в области относительно низких температур было указано в работе В.И. Марченко [4].

При предельном растяжении ($c/r_0 \rightarrow \infty$, т.е. $A_w \rightarrow 0$) выполняются предельные соотношения вида:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \Theta = 0, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \gamma = \gamma_{\max} = \frac{b+2}{6}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} q = 0. \quad (11)$$

Выражения (11) показывают, что при сильном уменьшении плотности кристалла функция $\Theta(V/V_0)$ асимптотически стремится к нулю по степенной зависимости $\propto (V/V_0)^{(b+2)/6}$. Т.е. при $c \ll r_0$ колебаний решетки (так же как и конденсированного состояния) уже не существует.

Из (1), (3) и (10) легко получить значения для функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ при предельном сжатии кристалла:

$$\begin{aligned} \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} L_e &= \lim_{R \rightarrow \infty} U(R) = \left(\frac{a}{b-a} \right) \lim_{R \rightarrow \infty} R^b = \infty, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \sigma &= - \left[\frac{k_n D a}{12 \alpha^{2/3} r_0^2 (b-a)} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+2} = -\infty, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V &= - \left[\frac{3 k_b F_E(\Theta_{e \max} / T)}{2 \alpha^{2/3} (b+a) r_0^2} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} \gamma R^b = \max \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -0. \end{aligned} \quad (12)$$

Для предельного всестороннего растяжения кристалла из (1), (3) и (11) можно получить следующие значения:

$$\begin{aligned} \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} L_e &= -\left(\frac{b}{b-a}\right) \lim_{R \rightarrow 0} R^a + \frac{3k_b T}{D \min(k_n)} > 0, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \sigma &= -\left[\frac{k_b T}{4\alpha^{2/3} r_0^2}\right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = -0, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V &= -\left[\frac{k_b(b+2)}{4\alpha^{2/3}(b+a)r_0^2}\right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = \max\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = -0. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $\min(k_n) = k_n^0 [1 - \max \phi_v] > 1$ – минимально возможное первое координационное числа в решеточной модели при $V/V_0 = \infty$ [2, стр. 212].

Таким образом, из (12) и (13) следует, что при сверхсильных сжатиях или растяжениях кристалла его поверхностная энергия становится отрицательной. На такое поведение функции $\sigma(P)$ при сжатии вдоль изотермы $T = 0K$ было указано также в работах А.И. Темрокова с соавт. [5, 6]. Кроме того, каких-либо общих принципов запрещающих отрицательные значения поверхностной энергии не имеется [7]. При $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация: кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии).

Полагая, что структура кристалла и параметры межатомного потенциала (2) не меняются при сжатии либо растяжении, было изучено поведение функций из (1) вдоль различных изотерм при сжатиях от $V/V_0 = 1,5$ до $V/V_0 = 0,01$. Расчеты были выполнены для ГЦК-Ne и ОЦК-Fe, параметры которых представлены в Таблицах 1 и 2. При расчетах были учтены активационные процессы: образование вакансий и самодиффузия.

На рис. 1 показаны изотермические зависимости функций σ и $(\partial \sigma / \partial T)_V$ от V/V_0 для ГЦК-неона. Сплошная линия – изотерма $T_m = 83,78K$, пунктир – изотерма $T = 1K$, точечная линия – изотерма $T = 300K$. Видно, что при $T = 300K$ условие фрагментации: $\sigma < 0$, выполняется для ГЦК-Ne при любом значении V/V_0 .

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала (2), определенные в [2, гл. 3]

Кристалл	m, а.е.м.	k_p	$r_0, 10^{-10}$ м	$D/k_b, K$	b	a	$V_0, \text{см}^3/\text{моль}$
Ne	20,18	0,7405	3,1563	52,59	21,39	5,83	13,3893
α -Fe	55,847	0,6802	2,4775	12576,7	8,26	3,58	7,0494

Таблица 2. Значения функций из выражений (4) – (7) рассчитанные при $V/V_0 = 1$, и величины Θ_{\max} , q_{\max} . В нижних строках столбцов $\Theta(1)$, $\gamma(1)$ и $q(1)$ представлены (курсивом) экспериментальные значения для: Θ , γ и q при $T = 0K$, $P = 0$ [2, стр. 45]

Кристалл	$k_b A_w(1)/D$	$\Theta(1), K$	$\gamma(1)$	$q(1)$	Θ_{\max}, K	q_{\max}
Ne	$3,43 \times 10^{-1}$	74,6347 <i>63 ÷ 75</i>	3,300 <i>2,6 ÷ 3,5</i>	0,6901 <i>0,36 ÷ 0,81</i>	280,48	7,80
α -Fe	$1,8 \times 10^{-4}$	478,463 <i>420 ÷ 478</i>	1,701 <i>1,4 ÷ 2,5</i>	0,0092 <i>0,69 ÷ 1,7</i>	44717,2	3,42

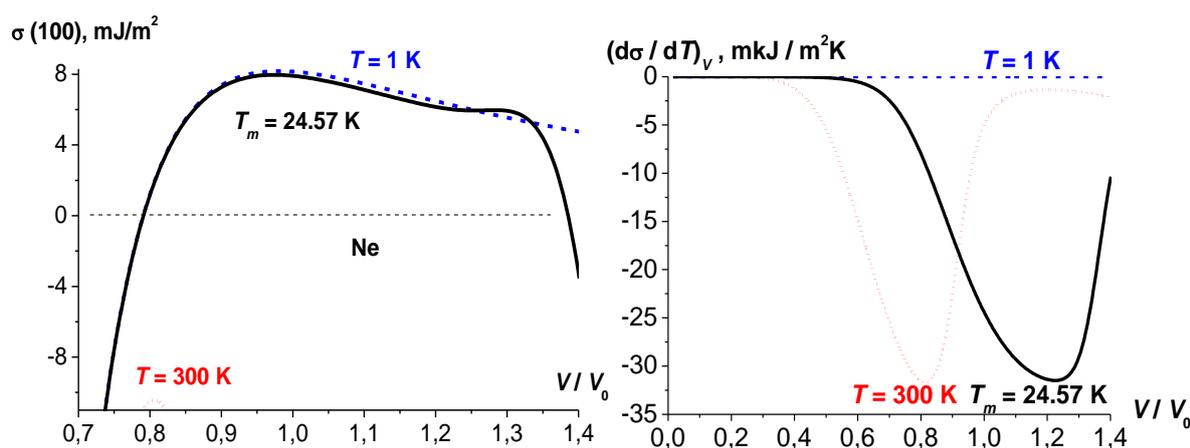


Рис. 1. Изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 для ГЦК-неона

Из рис. 1 видно, что изотерма $(\partial\sigma/\partial T)_v$ имеет минимум и максимум, которые лежат в области отрицательных значений, и координаты которых на оси V/V_0 с ростом температуры смещаются в сторону меньших значений V/V_0 . При уменьшении температуры изотермическая зависимость функции $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 распрямляется, и при $T = 1K$, в соответствии с (8), почти лежит на горизонтали: $(\partial\sigma/\partial T)_v = 0$.

Функция $(\partial\sigma/\partial T)_v$ определяет поверхностный вклад в удельные (на атом) энтропию (s) и изохорную теплоемкость (c_v) нанокристалла [8, 9]:

$$s = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \quad c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,N} = c_{vin} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) T \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N}, \quad (14)$$

где N – число атомов, $v = V/N$ – удельный объем, Σ – площадь поверхности, $s_{in} = -[\partial(F/N)_{in}/\partial T]_{v,N}$ и $c_{in} = T(\partial s_{in}/\partial T)_{v,N}$ – удельные энтропия и теплоемкость без учета поверхностного члена в выражении для свободной энергии (F). При $\Sigma/N = 0$ поверхностные члены в (14) исчезают.

При $T = 0K$ согласно третьему началу термодинамики в «сильной» формулировке Планка должно выполняться: $\lim_{T \rightarrow 0K} s = 0$, $\lim_{T \rightarrow 0K} c_v = 0$.

Тогда, с учетом (8), из (14) можно получить соотношения, которые должны выполняться для соблюдения третьего начала термодинамики:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v,N} = -0. \quad (15)$$

Предельные значения (15) справедливы как для макрокристалла, так и при любом размере (N) и форме нанокристалла, для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме (v) и давлении (P) в веществе. Исходя из (14) и (15) видно, что при $\Sigma/N \neq 0$ и $T > 0K$ поверхностный вклад в энтропию и теплоемкость положителен. Отметим, что этот вывод, как и выражения (14), справедливы, только если удельная поверхность (или если форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных значениях v и N . Иначе тепловая вариация формы поверхности нанокристалла может вносить существенный вклад, как в энтропию, так и в теплоемкость нанокристалла, и в выражениях (14) появятся поправочные члены [9].

На рис. 2 показаны изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 для ОЦК-железа. Сплошная линия – изотерма $T = 300K$, пунктир – изотерма $T = 3000K$. Координаты точек максимума $(V/V_0)_{\max}$ и точек фрагментации $(V/V_0)_{fr}$ на изотермах $\sigma(V/V_0)$ представлены в Таблице 3. Видно, что при $T = 3000K$ зависимость $\sigma(V/V_0)$ опускается, а максимум и условие фрагментации достигаются при меньших сжатиях.

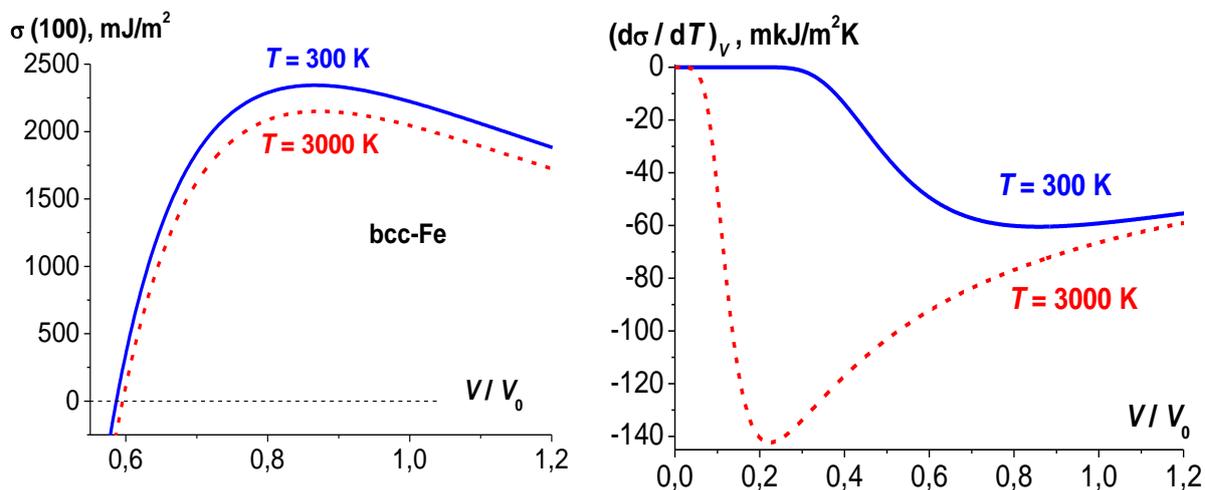


Рис. 2. Изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 для ОЦК-железа

В Таблице 3 указаны и соответствующие данным точкам давления. Ввиду отсутствия данных для высокобарической фазы ОЦК- β -Fe, мы

использовали экспериментальные зависимости $P(V/V_0)$ для ГПУ-ε-Fe и ГЦК-γ-Fe, которые приведены в обзоре А.И. Фунтикова [10]:

$$P(V/V_0) = \rho_0 C_0^2 \left[(V/V_0)^{-n} - 1 \right] / n, \quad (16)$$

где для ε и γ фаз железа получено:

- для ГПУ-ε-Fe (до ~ 2,5 Мбар): $\rho_0 = 8,3 \text{ г/см}^3$, $C_0 = 4,444 \text{ км/с}$, $n = 4,88$,

- для ГЦК-γ-Fe (до ~ 0,4 Мбар): $\rho_0 = 7,98 \text{ г/см}^3$, $C_0 = 4,57 \text{ км/с}$, $n = 4,0$.

Таблица 3. Рассчитанные значения точек максимума и точек фрагментации на изотермах $T = 300$ и 3000 К функции $\sigma(V/V_0)$ для ОЦК-железа

$T, \text{ К}$	$(V/V_0)_{\max}$	σ_{\max} МДж/м ²	$P_\varepsilon(\sigma_{\max})$ кбар	$P_\gamma(\sigma_{\max})$ кбар	$(V/V_0)_{fr}$	$P_\varepsilon(V/V_0)_{fr}$ Мбар	$P_\gamma(V/V_0)_{fr}$ Мбар
300	0,866	2343,54	341,9	324,1	0,587	4,18	3,09
3000	0,874	2150,11	312,2	297,4	0,595	3,89	2,91

Известно, что во внешнем ядре Земли (глубина от 2900 до 5000 км) температура составляет $4000 \div 5000 \text{ К}$, а давление изменяется от 1,4 до 3,2 Мбар = $140 \div 320 \text{ ГПа}$. Поэтому, исходя из полученных результатов, можно утверждать, что природа «жидкоподобного» поведения внешнего ядра Земли обусловлена барической фрагментацией железа.

Также нами было изучено изменение функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ при уменьшении размера кристалла. Так как в формализме модели использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то ограничение системы поверхностью приведет к тому, что вместо k_n необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (числа атомов), так и от формы нанокристалла. При этом структура решетки полагалась неизменной: $k_p = const$. Нормированное среднее значение первого координационного числа $k_n^* = \langle k_n \rangle / k_n$ ($N = \infty$) бралось равным: $k_n^* = 0,9$, т.е. для ГЦК структуры $\langle k_n \rangle = 10,8$, или: $N \cong 500$.

На рис. 3 показаны изотермы зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ от V/V_0 для ГЦК-неона. Сплошная и точечная линии – это изотермы $T_m = 24,57 \text{ К}$ для макрокристалла и для нанокристалла. Видно, что для нанокристалла область, где $\sigma \geq 0$, сужается, а область минимума у функции $(\partial\sigma/\partial T)_V$ сдвигается влево.

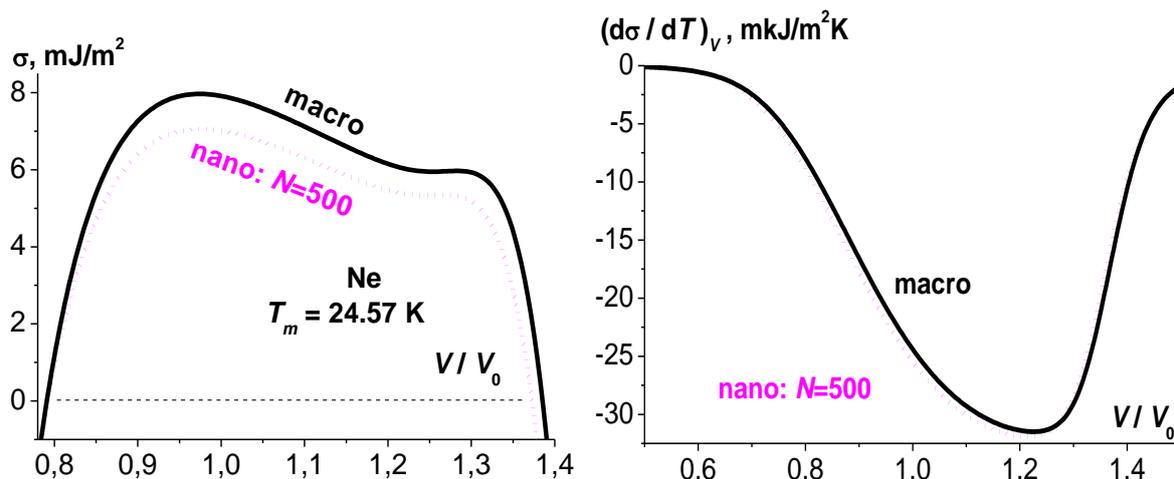


Рис. 3. Изотермы зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ от V/V_0 для ГЦК-неона.

Таким образом, при сверхсильных сжатиях или растяжениях кристалла его поверхностная энергия становится отрицательной. При $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация, т. е. кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии). Природу «жидкоподобного» поведения внешнего ядра Земли (резкое падение скорости сейсмических волн и вязкости) можно объяснить барической фрагментацией, т. е. переходом железа в «нанодисперсное» текучее состояние при высоких P - T -условиях, присущих внешнему ядру Земли.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09–08–96508-р-юг-а и № 10–02–00085-а).

Библиографический список:

1. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924-937.
2. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
3. **Магомедов, М.Н.** Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33-36.
4. **Марченко, В.И.** О фазах сжатого вещества / В.И. Марченко // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 87. – № 4. – С. 245-246.
5. **Темроков, А.И.** Поверхностные явления в экстремальных условиях / А.И. Темроков // в сб.: «Экстремальные состояния вещества» / под ред. В.Е. Фортова и Е.А. Кузьменкова. – М.: ИВТАН, 1991. – 367 с.
6. **Кяров, А.Х.** Теплофизические характеристики кристаллов инертных газов / А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Б.В. Хаев // Теплофизика Высоких Температур. – 1997. – Т. 35. – № 3. – С. 386-390.
7. **Самсонов, В.М.** Может ли поверхностное натяжение быть отрицательным? / В.М.

Самсонов // Первый Междисциплинарный, международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(IPBPT-1)». Труды симпозиума, Нальчик – п. Лоо (19 – 23 сентября 2011). – Ростов-н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – С. 125-128.

8. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии и теплоемкости нанокристалла от температуры / М.Н. Магомедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 1. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – С. 80-86.

9. **Магомедов, М.Н.** О температурной зависимости теплоемкости нанокристалла / М.Н. Магомедов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 1. – С. 28-32.

10. **Фунтиков, А.И.** Фазовая диаграмма и кривая плавления железа, полученные по данным статических и ударно-волновых измерений / А.И. Фунтиков // Теплофизика Высоких Температур. – 2003. – Т. 41. – № 6. – С. 954-969.

УДК 621.391.1:004

**ПРИМЕНЕНИЕ МАШИНЫ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ
SOFTSAM ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В СЛОЕ SiO_x**

И.В. Матюшкин, С.В. Коробов

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5

ateist85@mail.ru

Аннотация: Разработана математическая модель формирования нанокристаллов кремния в матрице SiO_x . Модель реализована средствами машины клеточных автоматов SoftSAM. Результаты моделирования при принятой параметризации удовлетворительно согласуются с опытными данными.

Ключевые слова: *клеточные автоматы, самоорганизация, кремний, нанокристаллы.*

При переходе микроэлектроники к проектным нормам менее 10нм ключевое значение приобретает замена электрических межсоединений оптическими [1]. Однако такая замена межсоединений связана с отсутствием светоизлучающих элементов, технология изготовления которых была бы совместима с кремневыми технологиями. Одним из перспективных направлений создания светоизлучающих элементов является разработка МОП светодиодов, в которых в качестве окисла используется композиционный материал Si/SiO_2 , представляющий собой аморфную матрицу SiO_2 с внедренной в нее нанокристаллами Si [2].

Формирование нанокристаллов (НК) в широкозонных диэлектрических матрицах является эффективным решением повышения люминесцентных свойств кремния, такой подход использует квантово-размерный эффект для получения люминесцентных температур сравнимых с комнатными [3,4]. Наиболее распространенные методы формирования стабильных светоизлучающих НК Si , окруженных матрицей SiO_2 , можно отнести: окисление пористого кремния [5]; отжиг толстых слоев SiO_x ($x < 2$), полученных с помощью методов осаждения (в вакууме) [6] или ионной имплантацией [7,8]. В данной статье мы моделируем стадию отжига при получения НК кремния. В ходе процесса моделирования мы рассматривали слой нестехиометрического оксида ($x < 2$), который разделяется в модели на малые микрообъемы, обладающих определенным отношением атомов $Si:O$. В процессе отжига, который проводится при температурах от 900 до 1100 °С в течение 30-40 минут, за счет облегчения диффузионных процессов происходит сепарация фаз.

Реальные модели, описывающие неоднородные динамические системы, в частности, модели кристаллизации, представленные в виде дифференциальных уравнений, достаточно сложны и не учитывают

атомарные особенности среды. Выходом из сложившейся ситуации может служить применение других методов моделирования, прежде всего клеточно-автоматных (КА) [9].

Клеточный автомат – дискретная динамическая система, представляющая собой совокупность одинаковых клеток, одинаковым образом соединенных между собой. Все клетки образуют решетку клеточного автомата. Решетки могут быть различных типов, отличаясь как по размерности, так и по форме клеток. Каждая клетка является конечным автоматом, состояния которого определяются состоянием соседних и, возможно, ее собственным состоянием, а в частном случае локальными правилами [10]. На функцию переходов КА не накладывается никаких ограничений (они могут быть нелинейными, разрывными, вероятностными, что позволяет моделировать такие процессы, как фазовые переходы, химические превращения и т.п.) [11]. КА уже нашли широкое применение как инструмент для исследования процессов самоорганизации кремния [12], процессов диффузии и перемешивания веществ [13] (например, автомат Ооно-Кохмото и т.д.

Наша модель предполагает кванты связанными с массой атомов и частотой колебаний связи $Si-O$: $L=0,5$ нм – физический размер клетки, $\tau=1$ пс – постоянная времени, $r_x = \frac{\tau}{L} \sqrt{\frac{3kT}{m_{Si}}}$, $r_y = \frac{\tau}{L} \sqrt{\frac{3kT}{m_O}}$, $r_z = \tau \cdot \Omega_{Si-O}$ – коэффициенты интенсивности обмена.

Физический размер клетки Состояние клетки описывается тремя вещественными величинами, отвечающими содержанию атомов кремния (x), кислорода (y) и пустого пространства (z) в её объеме, а также логической переменной $\delta = \{0,1,2\}$. Мы приписываем каждой клетке значение «энергии», зависящее от ее состояния. Это значение состоит из трех частей: а) внутренней, с двумя минимумами для чистого кремния ($y=0$) и чистого диоксида кремния ($2x=y$); б) энергией деформации механического толка; в) поверхностной энергии. Перенос вещества между ячейками обуславливается сравнением «энергии» в соответствии с бoльцмановской экспонентой:

$$\bar{z} = V - (xv_{Si} + yv_O), \quad E = U(x, y) + G(z - \bar{z})^2 + E_{surf} \theta \left(\frac{1}{2} - \delta \right)$$

$$\min U(x, y) = \{U_1, U_2 < U_1\}, \quad Arg(U_1) = \{(x, y = 0)\}, \quad Arg(U_2) = \{(x, y = 2x)\}$$

В процессе моделирования нашего КА использовалась программа SoftSAM (разработка кафедры ПКИМС МИЭТ), универсальное средство исследования и проектирования клеточно-автоматных моделей [14] и имеющая в своем составе средства визуализации [15]. С помощью программы (рис.1) мы можем независимо разрабатывать, используя

синтаксис языка C++, правила переходов, вводить дополнительные состояния клеточного автомата, задавать алгоритм поиска соседей и т.д.

Пользователь либо сам описывает правила перехода, состояния клеточного автомата, правила определения соседний, либо выбирает из доступных заранее описанных КА. Пользователь должен инициализировать все ячейки, либо сгенерировать случайным образом (задается в программе), задать размерность поля моделирование, после этого нажать на кнопку «Build automate», при нажатии на данную клавишу будут сгенерированы файлы C++ из которых соберется динамическая библиотека с интерфейсными функциями взаимодействия непосредственно КА с ядром программы SoftCAM. По завершению процесса сборки пользователь может вызвать визуализатор клеточных автоматов. Полученный данные в визуализаторе можно сохранить либо как видео показывающий весь процесс «жизни» КА, либо сохранить в виде рисунка.

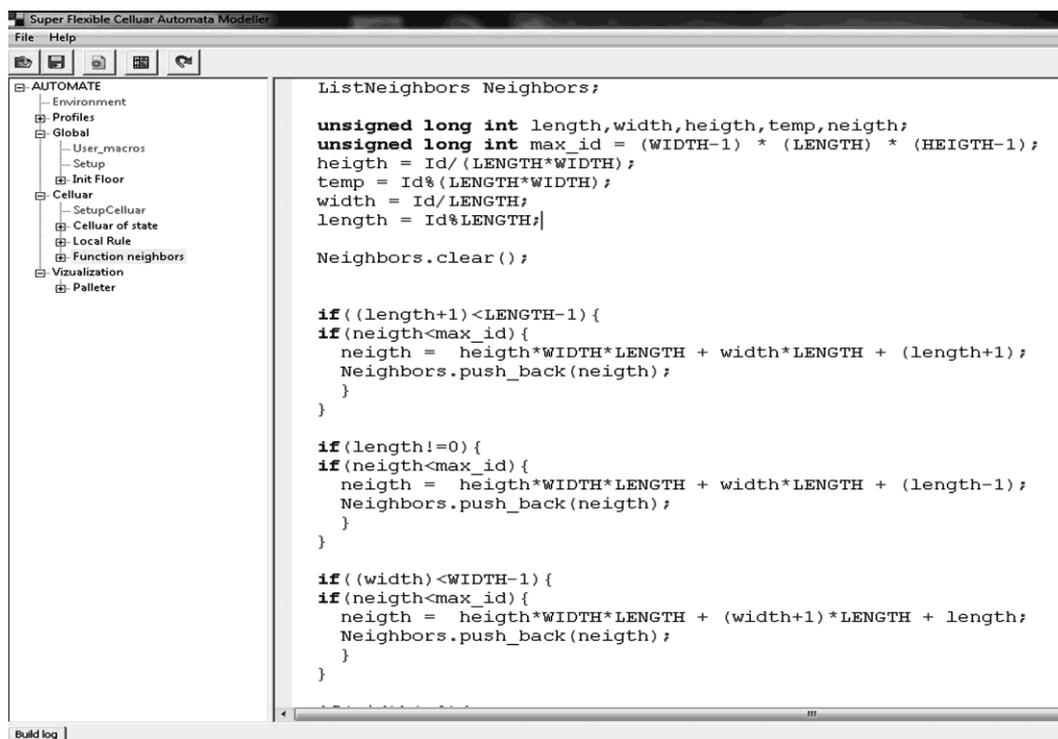


Рис. 1 Интерфейс программы SoftCAM

Результаты визуализации формирования НК кремния представлены на графическом виде (рис. 2), цвет воксела линейно зависит от процентного содержания кислорода, чем больше темного, тем выше концентрация кремния в данной клетке. Размер куба составляет 100^3 клеток, каждая из которых имеет линейный размер 3 нм.

В ходе моделирования были получены данные, которые, представлены в Таблице 1, которые с учетом погрешностей подтверждаются экспериментальными результатами других авторов [16].

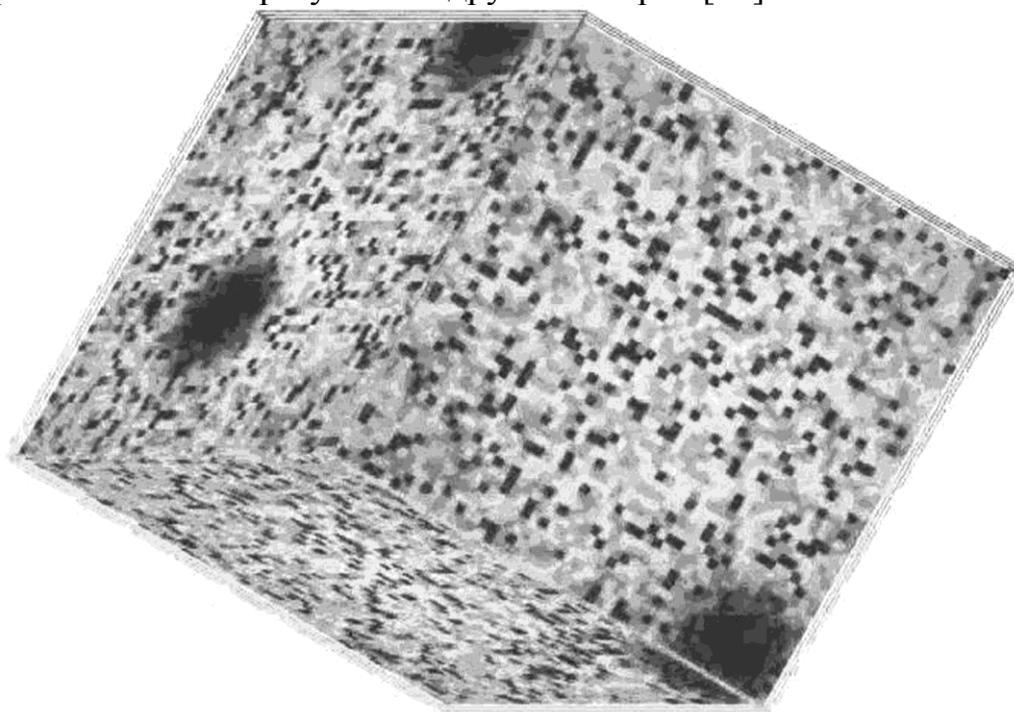


Рис. 2 Самоорганизация НК кремния с течением времени

Таблица 1. Зависимости радиуса НК от времени моделирования ($x = 1,1$, $T = 1150^\circ\text{C}$)

Время отжига, мин	Радиус НК кремния, нм (усредненное значение)	Радиус НК кремния, нм [19]
5	0,66	0,69
10	1,05	1,1
15	1,46	1,4
20	1,73	1,6
25	1,88	1,7
30	1,97	2,0
35	2,16	2,3
40	2,31	2,4
45	2,45	2,6
50	2,56	2,6
55	2,65	2,7
60	2,75	2,8

Библиографический список:

1. **Горшков, О.Н.** Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение / О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. – Нижний Новгород: Издательство НГУ им. Лобачевского, 2006. – 81 с.

2. **Семиногов, В.Н.** Исследование структурно-фазовых трансформации и фотолюминесцентных, оптических, электрических, электролюминесцентных свойств композитов на основе нанокластеров Si (нк-Si) в матрице SiO₂, перколяционный подход (часть I) / В.Н. Семиногов, В.И. Соколов, В.Н. Глебов и др. // http://www.laser.ru/30/SiO2_matrix_structure_and_phase_transformation.pdf.
3. **Bettotti, P.** Silicon nanostructures for photonics / M. Cazzanelli, L. Dal Negro et al // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V.14. – P. 8253-8281.
4. **Fauchet, P.M.** Light emission from Si quantum dot / P. M. Fauchet // Materials Today. – 2005. – V. 8. – № 1. – P. 26-33.
5. **Cullis, A.G.** The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T.Canham, P.D.J. Calcott // Applied Physics Letters. – 1997. – V. 82. № 3. – P. 909-965.
6. Schuppler, S. Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized Si nanocrystals and H passivated porous Si / S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, et al // Physical Review B. – 1995. – V. 52. – № 7. – P. 4910-4925.
7. **Garrido, B.** Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂ / B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez et al // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2004. – V. 216. – P. 213-221.
8. **Тетельбаум, Д.И.** Свойства нанокристаллов кремния, сформированных и легированных методом ионной имплантации в различных оксидных матрицах / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов и др. // Нанотехника. – 2006. – № 3. – С. 36-52.
9. **Мамзин, Е.А.** Высокопроизводительные клеточные автоматы с реконфигурируемым шаблоном и их применение для моделирования неоднородных динамических систем: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.13.18 / Мамзин Евгений Анатольевич. – Тольятти, 2011. – 20 с.
10. **Наумов, Л.** Клеточные автоматы. Реализация и эксперименты / Л. Наумов, А. Шалыто // <http://is.ifmo.ru/download/klet.pdf>.
11. **Бандман, О.Л.** Метод построения клеточно-автоматных моделей процессов формирования устойчивых структур / О.Л. Бандман // Прикладная дискретная математика. – 2010. – №4. – С. 91-99.
12. **Зотов, А.В.** Магические кластеры и другие атомные конструкции самоорганизация упорядоченных наноструктур на поверхности кремния / А.В. Зотов, А.А. Саратин // Научно-популярный журнал «Природа». – 2006. – № 4.
http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/NATURE/04_06/MAGIC.HTM
13. **Евсеев, А.А.** Клеточно-автоматное моделирование диффузионных процессов на триангуляционных сетках / А.А. Евсеев, О.И. Нечаева // Прикладная дискретная математика. – 2009. – №4. – С. 72-83.
14. **Матюшкин, И.В.** Применение языка UML при проектировании машин клеточных автоматов / И.В. Матюшкин, А.В. Хамухин // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2010. – № 6. – С. 39-48.
15. **Матюшкин, И.В.** Визуализация данных клеточно-автоматных моделей на примере задачи роста нанокристаллов Si в матрице SiO_x / И.В. Матюшкин, С.В. Коробов // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2011. – № 6. – С. 39-48.
16. **Fernandez, B. G.** Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ / B. G. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez et al // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91. – №2. – P. 798-807.

УДК 544.7;537

СЕДИМЕНТАЦИЯ НАНОПОРОШКОВ МАГНЕТИТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

И.В. Медведева, О.Д. Линников *, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.А. Мысик, И.В. Бызов, Т.А. Набокова, С.В. Жаков, В.Г. Гавико, Н.Н. Щеголева, В.А. Цурин, И.В. Родина *, В.В. Платонов **, В.В. Осипов **, А.В. Ханькова ***

*Институт физики металлов УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18*

**Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*

*** Институт электрофизики УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106*

**** Уральский государственный горный университет
620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
linnikov@mail.ru*

Аннотация: На специальной установке изучена седиментация нанопорошков магнетита в водном растворе в присутствии и отсутствии ускоряющего осаждение неоднородного магнитного поля. Показано, что в водном растворе происходит образование агрегатов микронных размеров из наночастиц магнетита. Основным фактором, приводящим к агрегации наночастиц магнетита в микронные кластеры, является магнитное притяжение между частицами.

Ключевые слова: *седиментация, магнетит, агрегация, наночастицы, магнитное поле.*

Недавно были проведёны исследования по изучению сорбционной эффективности по отношению к хрому (VI) наноразмерных (16-54 нм) порошков магнетита (Fe_3O_4), синтезированных тремя разными методами: методом газофазного синтеза, методом химического осаждения из водных растворов и методом лазерного распыления [1, 2]. Было показано, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления токсичного хрома (VI) из сточных и загрязнённых природных вод. Причём в водных растворах наночастицы магнетита образуют крупные агрегаты микронных размеров. Однако это не оказывает влияния на процесс сорбции и вся поверхность наночастиц магнетита, образующих агрегаты, доступна для сорбции [1, 2]. Процесс сорбции различных ионов металлов магнетитом довольно активно исследуется [3, 4], а процесс седиментации наночастиц магнетита в водной среде пока мало изучен. В частности, не совсем ясно, чем обусловлена наблюдаемая агрегация наночастиц магнетита в водном растворе – влиянием магнитного притяжения между частицами, или конкуренцией между силами Ван-дер-Вальса и силами электростатического отталкивания. Вклады каждой из этих сил можно регулировать такими внешними факторами, как кислотность среды (pH) и внешнее неоднородное магнитное поле [5-7].

Эксперименты по изучению кинетики седиментации частиц магнетита проводились при комнатной температуре на лабораторной установке, которая позволяла автоматически измерять и регистрировать изменение коэффициента пропускания света при прохождении его через кювету с водной суспензией магнетита при седиментации последнего (рис. 1). В оптической системе лабораторной установки монохроматический пучок света ($\lambda = 950 \text{ нм}$) расщеплялся в горизонтальной плоскости на два луча: один проходил через кювету с чистой дистиллированной водой, а другой - через оптическую ячейку, содержащую суспензию магнетита. Затем оба луча попадали на фотодиоды, отношение между выходящими сигналами с фотодиодов усиливалось и записывалось на компьютере в зависимости от времени. Перед каждым экспериментом проводили калибровку оптической ячейки на чистой прозрачной воде. Оптическую ячейку можно было установить на магнитную систему для ускорения седиментации частиц магнетита (рис. 1).

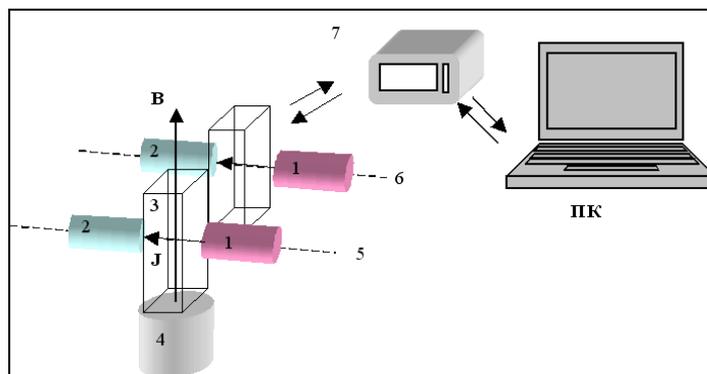


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для регистрации коэффициента светопропускания: 1 – источник света, 2 – фотоприемники, 3 – кювета, 4 – сердечник магнитной системы, 5, 6 – рабочий и опорный каналы, 7 – блок управления

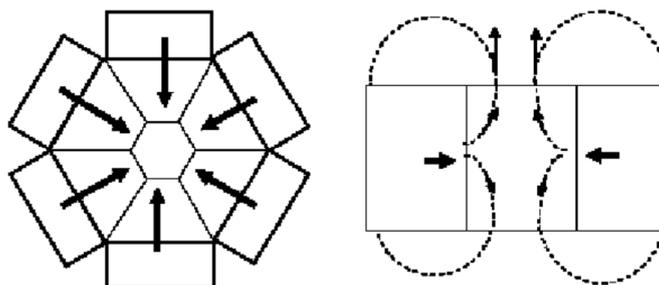


Рис. 2. Схема магнитной системы из постоянных магнитов в горизонтальной плоскости (слева) и вид сбоку (справа). Сплошными стрелками показано направление вектора напряженности магнитного поля, пунктирными линиями и тонкими стрелками показано распределение магнитного поля внутри магнитной системы, куда была установлена кювета с водной суспензией

Магнитная система была изготовлена из шести постоянных магнитов $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с коэрцитивной силой $H_c = 16 \text{ кЭ}$ и остаточной индукцией $B = 10 \text{ кЭ}$,

расположенных аксиально (рис. 2). Внешний диаметр составлял 116 мм, внутренний – 18 мм, высота - 40 мм.

Для усиления напряженности магнитного поля во внутреннем пространстве в канал магнитной системы был вставлен цилиндр из магнитно мягкой стали. Значения напряженности магнитного поля и градиента магнитного поля в вертикальном z -направлении измерялись с помощью датчика Холла. Магнитное поле в центре оптической ячейки составляло 6 кЭ с градиентом 1,6 кЭ/см. Зависимость напряженности магнитного поля от расстояния z в вертикальном направлении в центре магнитной системы показана на рис. 3.

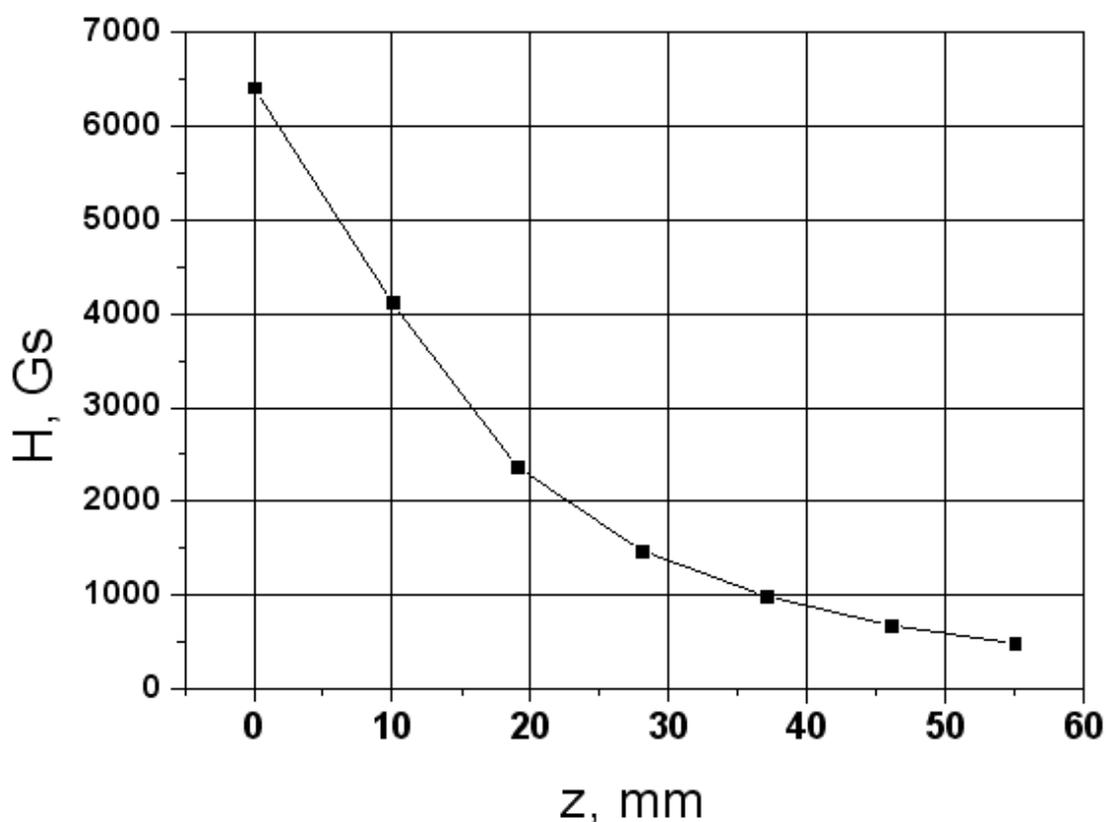


Рис. 3. Изменение напряжённости магнитного поля в центре магнитной системы от расстояния z в вертикальном направлении

Производились также измерения ZP-потенциала частиц магнетита в водной суспензии, а также распределение их по размерам методом динамического рассеяния света (DLS).

Образцы магнетита Fe_3O_4 были приготовлены методом газофазного синтеза [8]. Всего было получено 4 порошка из наночастиц магнетита с различными размерами частиц (табл.). Фазовый состав и кристаллическая структура частиц магнетита были исследованы рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН в $Si\ K\alpha$ – излучении. Рентгеновский

анализ показал, что частицы имели искаженную кубическую структуру с небольшими орторомбическими или тетрагональными искажениями и параметрами решетки, близкими к значениям для объемного магнетита. Содержание вторичной фазы ($\alpha-Fe$) составляло не более 5%. Размер синтезированных частиц магнетита оценивали тремя независимыми методами: (1) прямыми измерениями среднего диаметра частиц из ТЕМ изображений, для каждого порошка измеряли 1000-2000 частиц; (2) из среднего радиуса когерентного рассеяния, полученного из ширины рентгеновских рефлексов; (3) из данных по удельной поверхности, полученных БЭТ-методом. Все три метода дали результаты, хорошо согласующиеся между собой и подтверждающие, что полученные порошки магнетита действительно состояли из отдельных наночастиц указанного размера и не представляли собой пористые агломераты.

Таблица 1. Свойства синтезированных образцов порошков магнетита

Образец №	Средний диаметр частиц, нм	Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	Намагниченность (300К), А·м ² /кг
1	16	44	81
2	54	21	70
3	18	70	74
4	84	14	81

Суспензию исследуемого образца магнетита с концентрацией 5 г/л готовили непосредственно перед каждым экспериментом путём смешения порошка магнетита с дистиллированной водой с последующей обработкой суспензии в течение 10 с ультразвуком.

Изменение ZP-потенциала и функция распределения по размеру частиц магнетита в водном растворе при разных значениях pH последнего приведены на рис. 4 а и 4 б. Как видно из рис. 4 а, в нейтральной среде (при $pH \approx 7$) частицы магнетита в водном растворе имеют небольшой отрицательный заряд, что является типичным для оксидов металлов [7]. В кислом растворе при $pH < 7$ заряд частиц магнетита в растворе становится положительным. Однако изменение заряда частиц практически не сказывается на функции распределения их по размеру. Так из рис. 4 б видно, что она имеет три максимума: один в области 50 нм, второй - около 1 мкм и третий при 5 мкм соответственно. Изменение pH раствора оказывает лишь небольшое влияние на величину этих пиков. Всё это свидетельствует о том, что в суспензии магнетита силы взаимного

магнитного притяжения между частицами преобладают над электростатическими силами отталкивания.

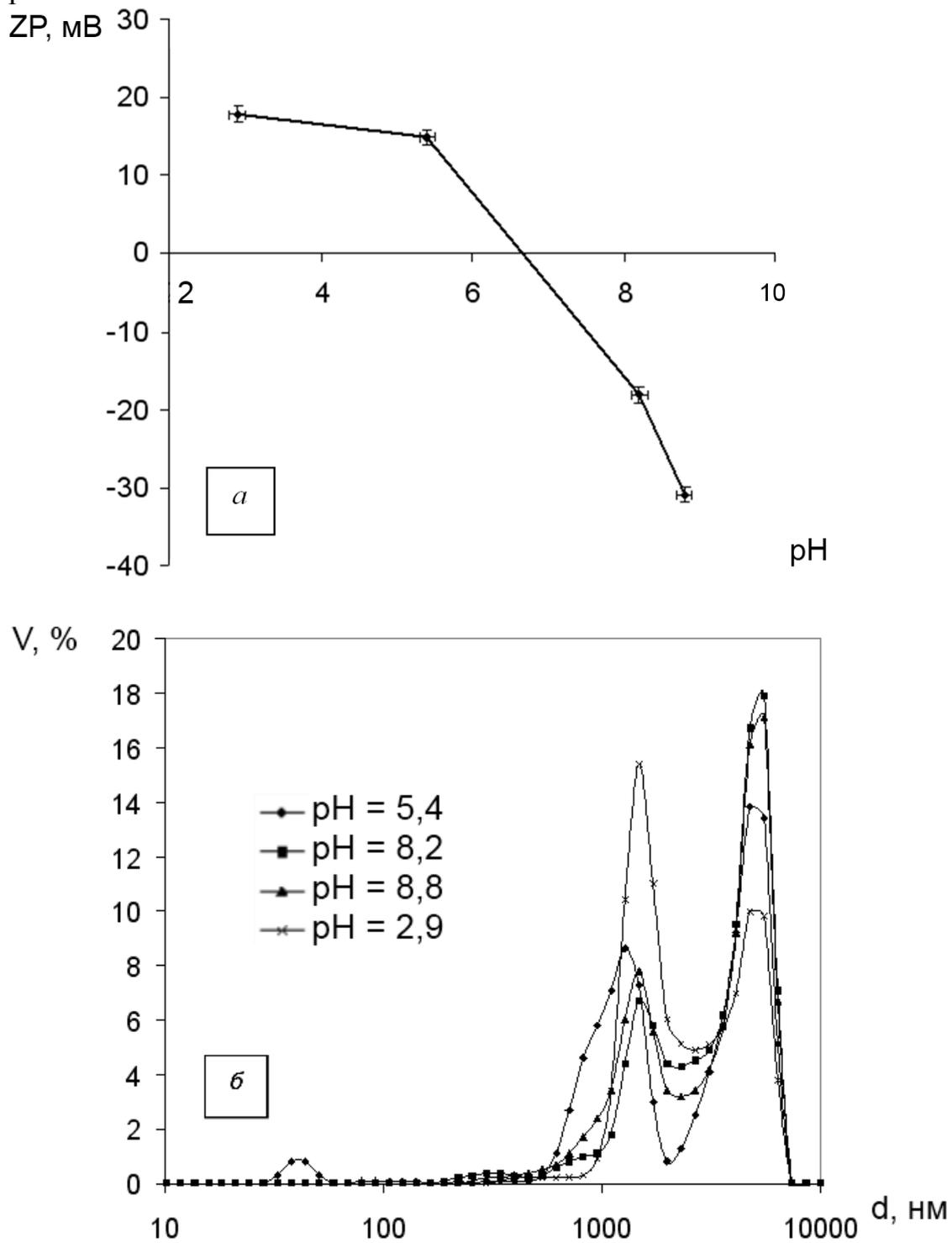


Рис. 4. Зависимость ZP-потенциала (верхний рисунок) и распределения по размерам (нижний рисунок) частиц магнетита (образец №4) в водном растворе от pH последнего

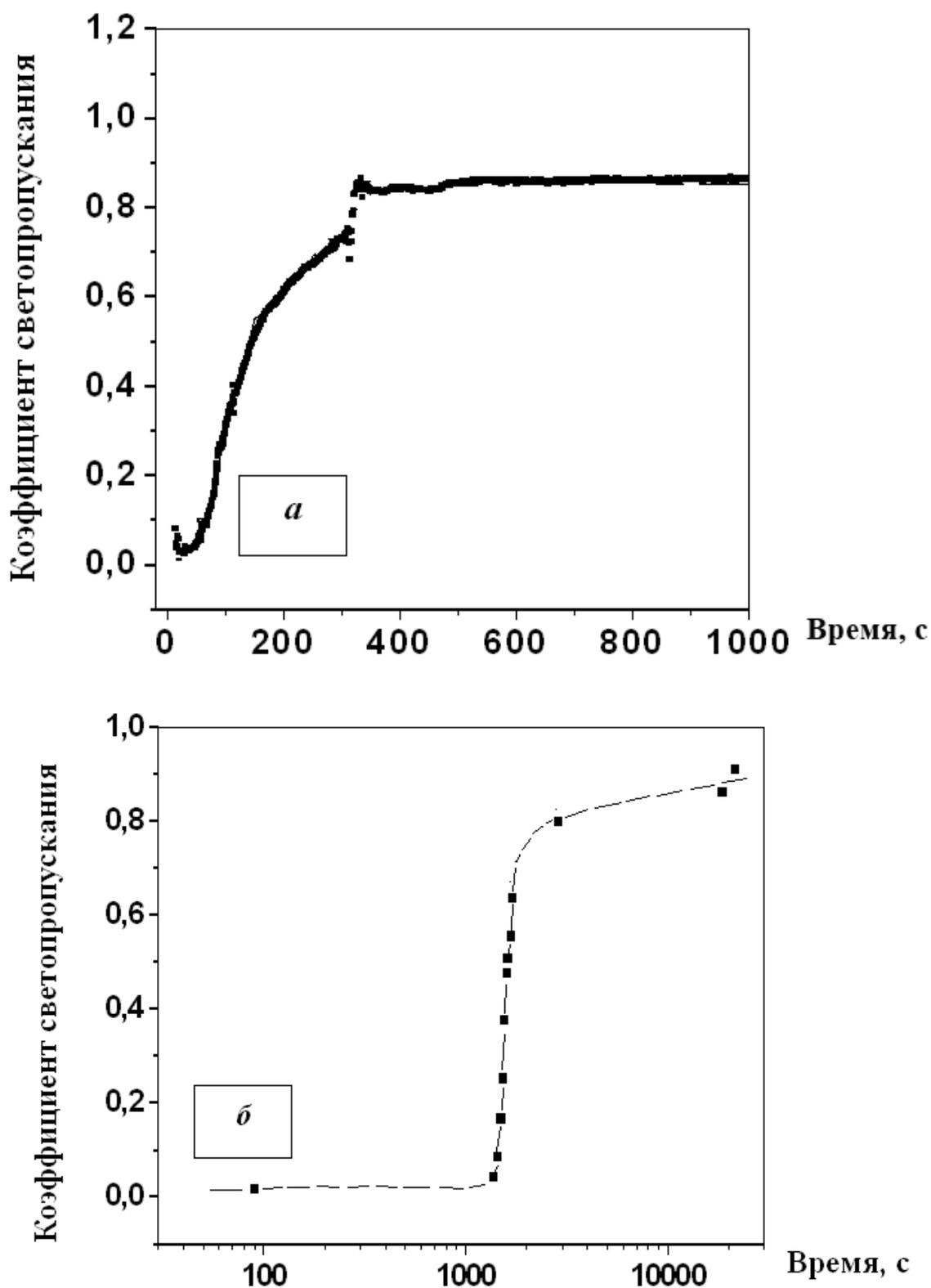


Рис. 5. Кривые седиментации под действием силы тяжести частиц магнетита разного исходного размера: верхний рисунок – образец №2 (50 нм); нижний рисунок – образец №1 (16 нм)

На рис. 5 показаны кривые седиментации под действием силы тяжести частиц магнетита разного исходного размера. Видно, что с течением времени коэффициенты светопропускания суспензий магнетита начинают возрастать. Это свидетельствует об осветлении суспензий в результате осаждения из них порошков магнетита. Как и следовало ожидать, осаждение частиц магнетита с исходным размером около 50 нм протекает быстрее, и начинается почти сразу после приготовления суспензии (рис. 5 а), что обусловлено быстрым образованием агрегатов микронного размера, способных к седиментации под действием силы тяжести. Наночастицы магнетита с исходным размером около 16 нм начинают осаждаться только после продолжительного начального индукционного периода, в течение которого коэффициент светопропускания суспензии практически не меняется (рис. 5 б). По-видимому, это является следствием более длительного процесса образования агрегатов микронного размера. Уменьшение размера исходных частиц в три раза (с 50 до 16 нм) приводит к резкому увеличению продолжительности индукционного периода осаждения (примерно в 50-100 раз), что обусловлено, видимо, снижением величины сил магнитного притяжения между частицами с уменьшением их размера и возрастанием влияния броуновского движения, приводящего к разрушению образующихся агрегатов.

Влияние магнитного поля на седиментацию порошков магнетита в водном растворе показано на рис. 6, где нижние кривые относятся к осаждению частиц магнетита без внешнего магнитного поля. Как видно, наложение ускоряющего осаждение внешнего магнитного поля резко сокращает время седиментации, как крупных частиц магнетита (рис. 6 а), так и мелких (рис. 6 б). Так, порошок магнетита образца №4 с исходным размером частиц 84 нм без наложения внешнего магнитного поля начинает осаждаться примерно через 50 с. Однако при наложении поля уже примерно 80 % этих частиц осаждаются за первые 20 с с момента начала процесса седиментации, в последующие 200 с достигается практически полное осветление этой суспензии.

Из полученных в данной работе результатов следует, что оптимальный средний размер частиц магнетита при использовании его в малых количествах (около 5 г/л) в качестве сорбента для очистки загрязнённых природных и сточных вод должен составлять примерно 50-80 нм. Даже в отсутствии внешнего магнитного поля такие наночастицы эффективно взаимодействуют между собой как магнитные диполи, образуя большие и тяжелые агрегаты микронных размеров, которые оседают в растворе в течение разумного времени – нескольких минут. Основной вклад в образование агрегатов из наночастиц магнетита вносят силы их

взаимного магнитного притяжения. Изменение кислотности среды практически не влияет на процесс образования этих агрегатов.

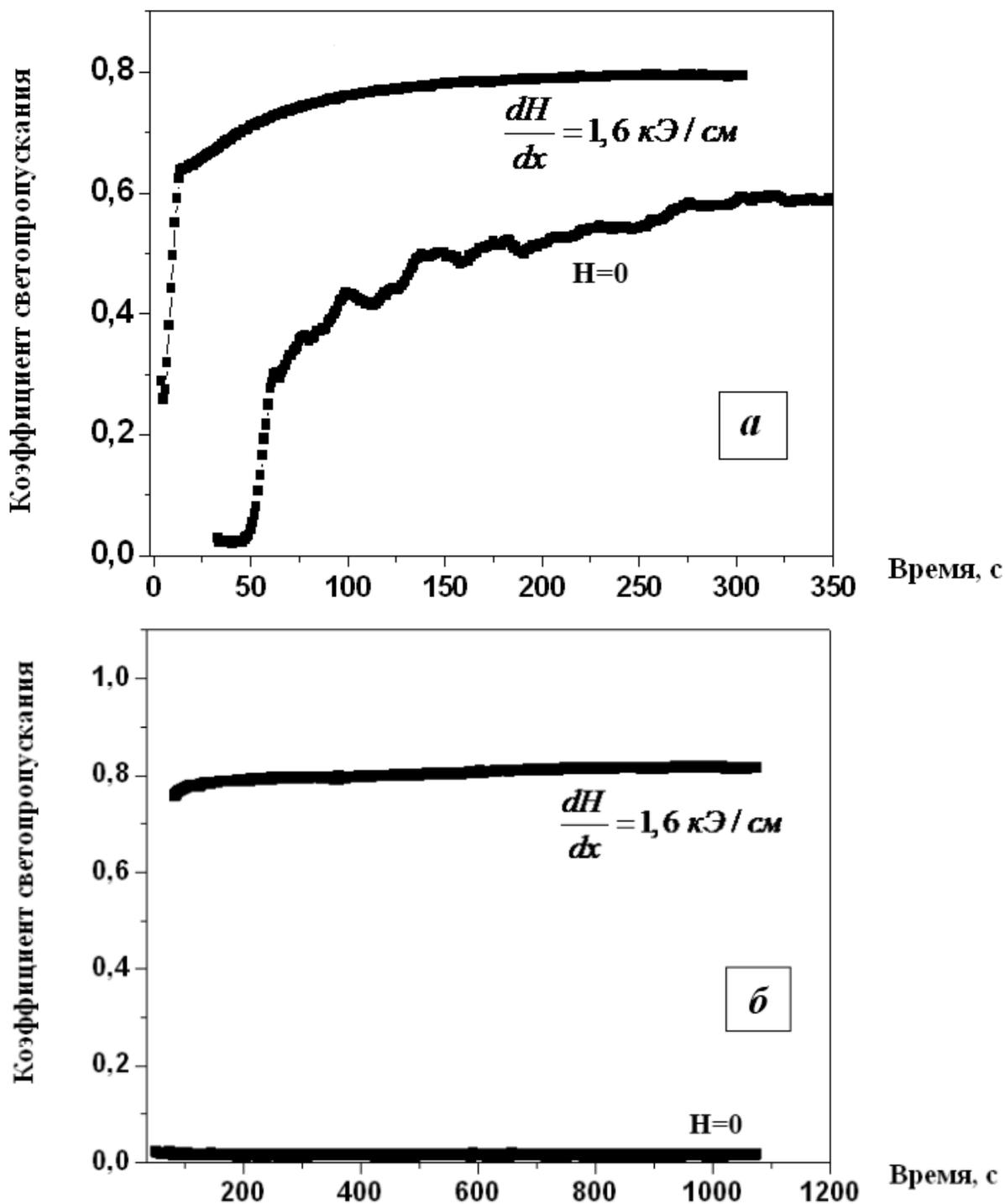


Рис. 6. Влияние магнитного поля на кинетику седиментации частиц магнетита разного исходного размера: верхний рисунок - образец №4 (84 нм); нижний рисунок – образец №1 (16 нм)

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН «Разработка новых сорбентов на основе нанокристаллических ферромагнетиков для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов».

Библиографический список:

1. **Линников, О.Д.** Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора частицами наноразмерного магнетита / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.Г. Шевченко и др. // Межевзовский сборник научных трудов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет. – 2009. – Вып. 1. – С. 74-79.
2. **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.
3. **Tuutijärvi, T.** As (V) adsorption on maghemite nanoparticles / T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää et al // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V.166. – № 2-3. – P. 1415-1420.
4. **Zhao, J.** Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles and their application to composite biosorbent / J. Zhao, X. Guan and H. Unuma // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2007. – V. 115. – № 8. – P. 475-478.
5. **Svoboda, J.** Magnetic flocculation in secondary minimum / J. Svoboda and J. Zofka // Journal of Colloid Interface Science. – 1983. – V. 94. – P. 37-44.
6. **Eberbeck, D.** Aggregation behaviour of magnetic nanoparticle suspensions investigated by magnetorelaxometry / D. Eberbeck, F. Wiekhorst, U. Steinhoff, et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18. – P. 2829-2846.
7. **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – 2-е издание исправленное и дополненное. – М: Химия, 1988. – 464 с.
8. **Кортов, В.С.** Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин и др. // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50. – С. 916-920.

УДК 532.6:546.22

ИЗУЧЕНИЕ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИНАРНЫХ ГЦК – КЛАСТЕРОВ С ОСЯМИ СИММЕТРИИ ПЯТОГО ПОРЯДКА

В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков

Алтайский государственный технический университет

656038, Барнаул, Ленина пр, 46

virtson@gmail.com

Аннотация: Формирование атомистических структур *Си, Аи, Аг* и *Си – Аи* кластеров исследовано в МД эксперименте. Проведено моделирование процесса кристаллизации кластеров с числом атомов *N* от 300 до 1092. Структура кластера определялась с помощью метода анализа общих соседей. Получен биметаллический *Си – Аи* кластер декаэдрической формы с семью завершёнными икосаэдрическими ядрами. Предложены принципы конструирования биметаллических кластеров с несколькими икосаэдрическими ядрами.

Ключевые слова: *нанокластер, ось, икосаэдр, симметрия, фрактал.*

Введение

Исследование особенностей строения и свойств металлических нанокластеров представляет большой интерес как для фундаментальной науки о веществе, так и для прикладных задач, таких как микроэлектроника и катализ. Результаты многочисленных экспериментов свидетельствуют о том, что наноразмерные металлические частицы одного размера могут иметь различную структуру [1-3].

Регулярные некристаллические структуры с осями симметрии пятого порядка, такие как икосаэдр и декаэдр, как известно, встречаются в различных металлах на базе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Эти структуры состоят из деформированных тетраэдрических блоков, где соседних тетраэдрических грани совмещаются в плоскости двойникования [4]. Суммарная величина энергии двойникования на внутренних тетраэдрических гранях и энергии деформации тетраэдров компенсируется в результате энергетически выгодной плотной упаковки внешних граней.

Структура кластера представляет не только фундаментальный интерес сама по себе, но и является ключевым фактором, определяющим многие из его свойств. Тонкий баланс между поверхностью и внутренней энергией часто зависит от структуры, при фиксированном размере кластера. Соответствующая объемному материалу кристаллическая структура предпочтительнее, когда размер кластера увеличивается, но при уменьшении размера кластеры могут иметь некристаллическую структуру различной симметрии.

Один из способов изучения этой сложной зависимости заключается в использовании молекулярной динамики для моделирования кластеров.

Поведение комбинация атомов описывается в рамках классической механики, на основе системы обыкновенных дифференциальных уравнений движения Ньютона. Метод позволяет учитывать различные преобразования системы, и кинетическую составляющую её энергии.

Настоящая работа содержит результаты молекулярно-динамического исследования формирования некристаллических атомистических структур в монометаллических *Cu, Au, Ag* и биметаллических *Cu – Au* кластерах. Кластеры золота перспективны для применения в наноэлектронике и микросистемной технике, имеют повышенную стойкость к окислению, а также необычные каталитические свойства. Наноразмерные кластеры серебра используются в качестве флуоресцентных маркеров для исследования биологических объектов. Кластеры меди, кроме прочего, являются компонентом современных смазочных материалов с повышенными триботехническими свойствами.

Метод исследования.

В рамках метода молекулярной динамики исследованы изолированные монометаллические кластеры различного размера (с числом атомов $N = 300, 512, 616, 1024, 1092$), биметаллические *Cu – Au* кластеры с $N \geq 616$.

Взаимодействие между атомами модельного кластера описывалось многочастичным потенциалом Гупта [5] с параметрами, опубликованными в работе Клери и Розато [6]. Данный потенциал неоднократно применялся для исследования свойств нанокластеров ГЦК металлов, например в [7-9].

Начальная конфигурация кластера задавалась как блок ГЦК кристалла. Затем производился нагрев модельной системы до температуры 1000К для меди, серебра и 900 К для золота. Это вызвало переход нанокластера из твердого состояния в расплавленное. Точка перехода определялась по радиальной функции распределения атомов и внешнему виду визуализированного кластера. На следующем этапе, система охлаждалась с шагом $\Delta T = 1,5$ К/пс. Продолжительность этого этапа эксперимента 600–667 пс. Проводилось по четыре и более эксперимента для кластера каждого размера и состава.

Получаемые конфигурации кластеров (3D-координаты атомов) с минимальной по изомеру конфигурационной энергией были автоматически сохранены в базе данных. Это позволило объединить результаты с нескольких компьютеров и визуально анализировать структуры во время и после эксперимента.

Результаты и обсуждение

При охлаждении в рамках модели кластер золота Au_{300} образовывал несколько структурных конфигураций. В одной из них шесть цепочек атомов с пятичастичной симметрией сходятся ближе к центру кластера, образуя икосаэдрическое ядро из 13 атомов. В некоторых экспериментах были обнаружены одна либо две дополнительных цепочки атомов с пятичастичной симметрией по первой координационной сфере, попарно соединяющие концы основных цепочек. Конфигурационная энергия такого кластера $E = 1086,5$ эВ. Наибольшим значением конфигурационной энергии $E = 1087,3$ эВ и термодинамической устойчивостью обладает декаэдрическая форма кластера Au_{300} . Менее устойчивая структура кластера это двойникованная икосаэдрическая форма с двумя сформированными икосаэдрическими ядрами обладает энергией $E = 1082$ эВ. Для сравнения, расчетное значение энергии для монокристаллической ГЦК формы данного кластера равно 1086 эВ.

Для кластера Au_{512} наибольшим значением конфигурационной энергии $E = 1873,4$ эВ обладает также декаэдрическая форма, с цепочкой пятичастичной симметрии из 9 атомов. Конфигурационная энергия для ГЦК-ГПУ формы менее 1870 эВ.

В кластерах золота размером более $N = 600$ атомов образование осей симметрии пятого порядка не приводило к формированию икосаэдрической формы наночастицы в целом. Наблюдалось наличие 6 и более цепочек атомов с пятичастичной симметрией, попарно пересекающихся и не сходящихся при этом в одном икосаэдрическом ядре. В кластере Au_{1024} образовались только две пятичастичные полуоси и отдельные атомы на поверхности, часть атомов объема не принадлежит ни к одной из плотноупакованных фаз.

Медные и серебряные кластеры имеют отличающиеся от золотых кластеров энергетические и структурные свойства. Кластер меди ГЦК-формы не столь устойчив, как кластер золота. Ядра икосаэдрической симметрии образуются в них чаще, при этом формирование ядер происходит как в объеме, так и ближе к поверхности кластера.

В модельных кластерах меди рассмотренных размеров цепочки атомов с пятичастичной симметрией сходятся ближе к центру кластера, образуя икосаэдрическое ядро из 13 атомов. Также, в месте выхода одной из Ih осей на поверхность, может находиться незавершенное икосаэдрическое ядро. При этом икосаэдрическая структура кластера определенного размера N не обязательно обладает наибольшей конфигурация энергией среди всех возможных структур. Для некоторых

размеров более энергетически выгодной является ГЦК форма, в которой имеется плоскость двойникования, проходящая через центр кластера.

Для кластера Cu_{512} существуют икосаэдрическая, декаэдрическая и двойникованная икосаэдрическая формы. Третья часть атомов кластера икосаэдрической формы принадлежит аморфной фазе. Наличие неупорядоченной области объясняется большой скоростью охлаждения.

Модельные кластеры серебра после охлаждения имели декаэдрическую форму, с тремя–пятью осями симметрии пятого порядка. Одна цепочка атомов, образующих декаэдрическую ось, была наиболее длинной и проходила через центр кластера. Остальные цепочки атомов проходили ближе к поверхности, по краю ГПУ полуплоскостей.

Для $N = 512$ в некоторых экспериментах были образованы структуры кластера с несколькими икосаэдрическими ядрами, расположенными ближе к поверхности и не согласованными по ориентации атомных цепочек и плоскостей между собой.

Для биметаллического кластера $Cu_{493}Au_{123}$ с содержанием меди 80% получена структура общей декаэдрической формы. Структура содержит 7 завершенных икосаэдрических ядер, из которых 5 расположены на поверхности кластера и образованы атомами обоих сортов, 2 ядра расположены ближе к центру кластера и образованы атомами меди. Моделирование кластеров других составов показало, что уменьшение доли атомов меди приводит к уменьшению количества икосаэдрических ядер и снижению общей симметрии структуры.

Сформулируем «алгоритм конструирования» биметаллических кластеров с несколькими икосаэдрическими ядрами:

Шаг 1. Возьмем кластер Cu_{147} икосаэдрической формы за базис.

Шаг 2. Удалим все атомы с первым координационным числом $Z_1 \leq 8$. При этом образуется звездчатый кластер из 75 атомов.

Шаг 3. Добавим оболочку из атомов меди (рис. 1 а). При этом учитывается локальная симметрия в расположении атомов на первой координационной сферы, соответствующая плотноупакованному заполнению пространства.

Шаг 4. Произведем отжиг при $T \approx 80 K$ с последующим охлаждением. Площадь поверхности кластера (рис. 1 б) уменьшилась при релаксации.

Шаг 5. Добавим на поверхность 60 атомов золота, считая их соседями для атомов меди с $Z_1 = 10$.

Шаг 6. Добавим вершинные 12 атомов Au , считаются их соседями для атомов с $Z_1 = 11$.

Шаг 7. Произведем релаксацию кластера при низкой температуре. Образованная после 6 шага симметрия структуры сохраняется (рис. 2).

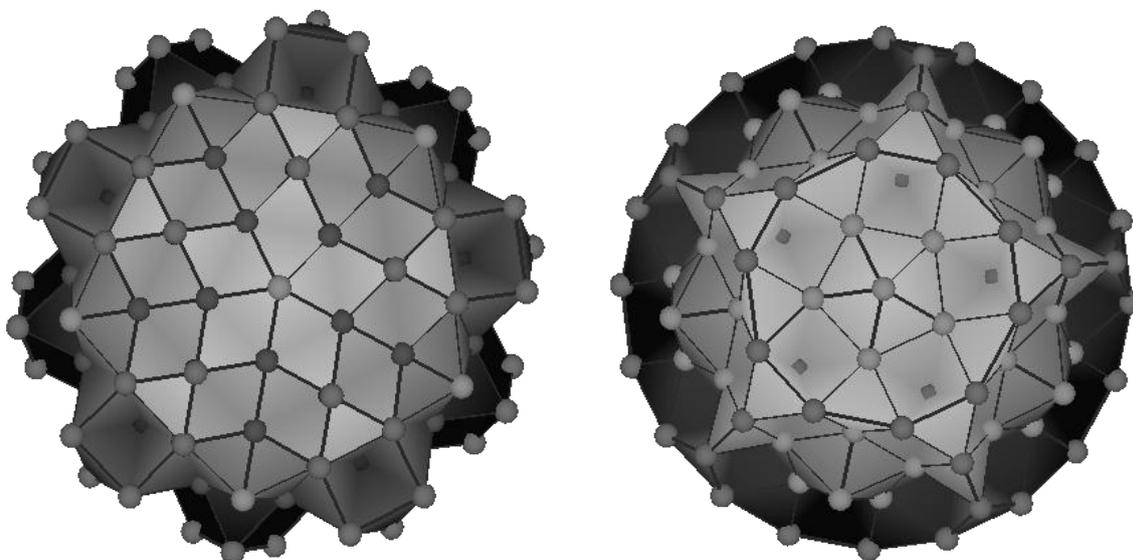


Рис. 1. Поверхность звездчатого Cu_{207} кластера до (левый рисунок) и после (правый рисунок) релаксации

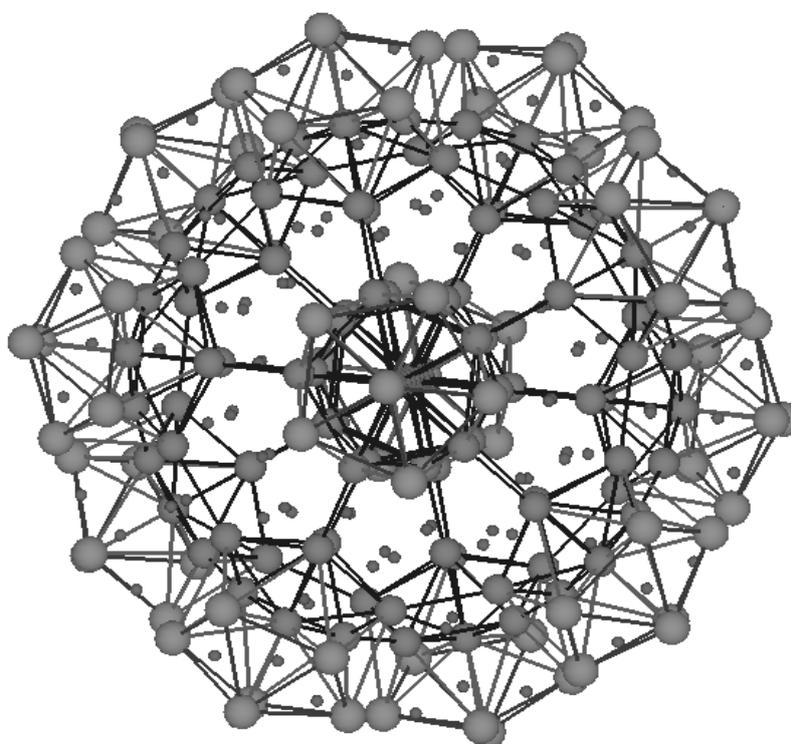


Рис. 2. In ядра в $Cu_{207}Au_{60}$ кластере. Показаны атомы с пятичастичной симметрией в расположении ближайших соседей и связи между атомами

Полученный кластер (рис. 3) проявляет термодинамическую стабильность вплоть до $T = 300\text{K}$.

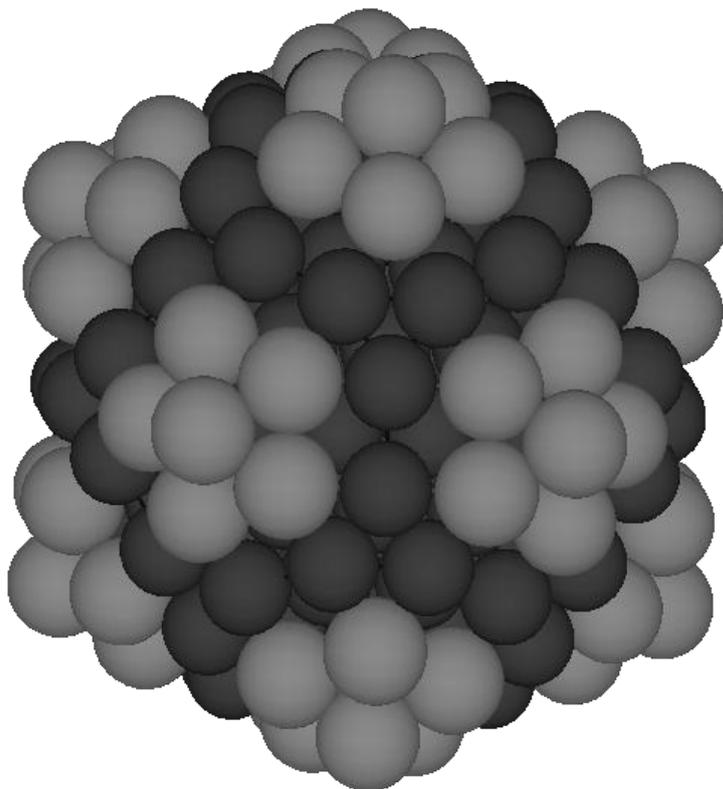


Рис. 3. Общий вид биметаллического $\text{Cu}_{207}\text{Au}_{60}$ кластера. Темные шары — атомы меди, светлые - золота

Заключение

Таким образом, показаны особенности формирования осей и ядер симметрии пятого порядка в нанокластерах на основе ГЦК-металлов. Исследованы структуры икосаэдрической симметрии, образующиеся в кластерах золота, серебра и меди при охлаждении из расплава. Дополнительно сформулированы принципы построения биметаллических кластеров с икосаэдрической симметрией и повышенной фрактальной размерностью.

Библиографический список:

1. **Doye, J.P.** Entropic effects on the size evolution of cluster structure / J.P. Doye, F. Calvo // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86. – I. 16 – P. 3570-3573.
2. **Lim, H.S.** Stability of face-centered cubic and icosahedral lead clusters / H.S. Lim, C.K. Ong, F. Ercolessi // *Surface Science*. – 1992. – V. 269-270. – P. 1109-1115.
3. **Hendy, S.C.** Surface-reconstructed icosahedral structures for lead clusters / S.C. Hendy, J.P.K. Doye // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – I. 23. – P. 235402-1-235402-8.

4. **Вол, А.Е.** Структура и свойства металлических систем: в 4 т. / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Наука, 1976. Т. 3. – 816 с.
5. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B*. – 1981. – V.23. – № 12. – P.6265-6270.
6. **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.
7. **Xueguang, Sh.** Structural Optimization of Silver Clusters up to 80 Atoms with Gupta and Sutton-Chen Potentials / Shao Xueguang, Liu Xiaomeng, and Cai Wensheng // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2005. – V. 1. – № 4. – P. 762-768.
8. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *ЖЭТФ*. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.
9. **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.

УДК 544.778.4-022.532.057

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ $LaFeO_3$

Нгуен Ань Тьен^{**}, Нгуен Туан Хань^{*}, Чан Тхи Тху Зунг^{*}

^{*} Хошиминский государственный педагогический университет

Вьетнам, Хошимин, район 5, Дуонг Вуонг, Уорд 4, 280

^{**} Воронежский государственный университет

Воронеж, Университетская пл., 1

anhvien0601@rambler.ru

Аннотация: Золь – гель методом с использованием олеиновой и лимонной кислот в качестве ПАВ получены нанокристаллы $LaFeO_3$. Независимо от использованных ПАВ размер частиц $LaFeO_3$ после отжига при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч не превышает 50 нм. Использование лимонной кислоты не только снижает средний размер частиц порошков $LaFeO_3$, но и повышает их площадь поверхностей по сравнению с использованием олеиновой кислоты после отжига образцов при $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: золь – гель метод, нанокристаллы – $LaFeO_3$, олеиновая кислота, лимонная кислота, площадь поверхностей порошков.

Введение

Получение и исследование свойств нанокристаллов в последнее время уделяется большое внимание [1, 2]. Это связано в частности с тем, что наноразмерные частицы имеют комплекс новых свойств по сравнению со своими макроразмерными химическими аналогами [1–3].

Соединения со структурой перовскита типа ABO_3 (где, $A =$ редкоземельные элементы, как La, Y ; $B = Mn, Fe, Co, Ni, Cd$) являются перспективными материалами для применения в качестве элементов памяти в логических устройствах в вычислительной технике, в качестве катализаторов, газовых сепараторов, катодов твердооксидных топливных элементов, сенсорных и магнитооптических материалов, датчиков магнитного поля и даже для адсорбции ионов тяжёлых металлов, как Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и т.д [4, 5]. Для получения этих соединений обычно применяют керамический синтез. Недостатком этого метода является требование высокой температуры ($T > 1200\text{ }^\circ\text{C}$) для получения однофазного продукта, приводящего к повышению среднего размера, поверхности и неоднородности полученных частиц из-за их слипания.

В настоящее время применяются такие основные методы синтеза наноматериалов, как криохимическая кристаллизация, механохимический, гидротермальный, электрохимический и золь – гель синтезы. Наиболее перспективным, экономичным и экологически чистым является золь–гель метод, позволяющий получать высокодисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах более низких, чем в случае традиционных твердофазных систем [7, 8].

Цель настоящей работы – исследование влияния поверхностно-активных веществ (в частности, олеиновой и лимонной кислот) на размер, морфологию и физико-химические свойства нанокристаллов $LaFeO_3$, полученных золь – гель методом.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали водный раствор аммиака «ч.д.а.» и эквимольярные смеси нитратов лантана «х.ч.» и железа (III) «х.ч.». Растворы нитратов смешивали непосредственно перед осаждением. Нанокристаллы феррита лантана были получены двумя способами.

1. К кипящей воде прибавляли при перемешивании эквимольярную смесь растворов $Fe(NO_3)_3$, 0,5M и $La(NO_3)_3$, 0,5M. Перед соосаждением в кипящей воде добавляли олеиновую кислоту (в качестве ПАВ). После введения солей кипячение продолжали ещё 10 минут. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем к нему при перемешивании магнитной мешалкой добавляли раствор аммиака (5 мас. %) в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Fe^{3+} и La^{3+} . Осажденные гидроксиды перемешивали в течение 15 – 20 минут. После отделения на вакуум - фильтре осадки промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Полученный осадок (порошок) прокаливали на воздухе от комнатной температуры до 850 °C для проверки завершения кристаллизации и образования однородной фазы.

2. К раствору лимонной кислоты прибавляли при перемешивании эквимольярную смесь растворов $Fe(NO_3)_3$, 0,5M и $La(NO_3)_3$, 0,5M. Количество лимонной кислоты было добавлено с массовым соотношением $(Fe^{3+} + La^{3+}) : acid = 1:1,2$ [9, 10]. После введения солей использовали водный раствор аммиака (5 мас. %) для контролирования $pH = 9 \div 10$. Задержали полученный раствор при температуре 85 °C для исчезновения воды до получения гели прозрачного желтого цвета. Нагревали полученный гель при 120 °C в течение 6 часов, а затем подняли температуру до 850 °C для проверки завершения кристаллизации и образования однородной фазы.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр D8-ADVANCE, CuK_α -излучение). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS.

Форму и размер полученных частиц определяли по данным сканирующей электронной микроскопии (SEM LEI) и просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM 1400).

Площадь поверхностей полученных порошков определяли с помощью метода Brunauer-Emmett-Teller (BET) на приборе Quantachrome Nova 1200e.

Результаты и их обсуждения

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в образцах, полученных двумя способами, после отжига при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов установлено образование только одной фазы, принадлежащей соединению LaFeO_3 с орторомбической структурой (O) [8]. По данным результатов цифровой обработки дифрактограмм порошков LaFeO_3 (см. Таблицу 1), полученных описанными выше способами, параметры элементарных ячеек фазы LaFeO_3 с орторомбической структурой, рассчитанные на базе S.G.: Pbnm [8], составляют: $a = 5,557\text{ \AA}$, $b = 5,565\text{ \AA}$, $c = 7,857\text{ \AA}$, что подтверждается результатами работы [11], в которой соответствующие параметры кристаллической ячейки были рассчитаны методом полнопрофильного Ритвельда с использованием программы Fullprof.

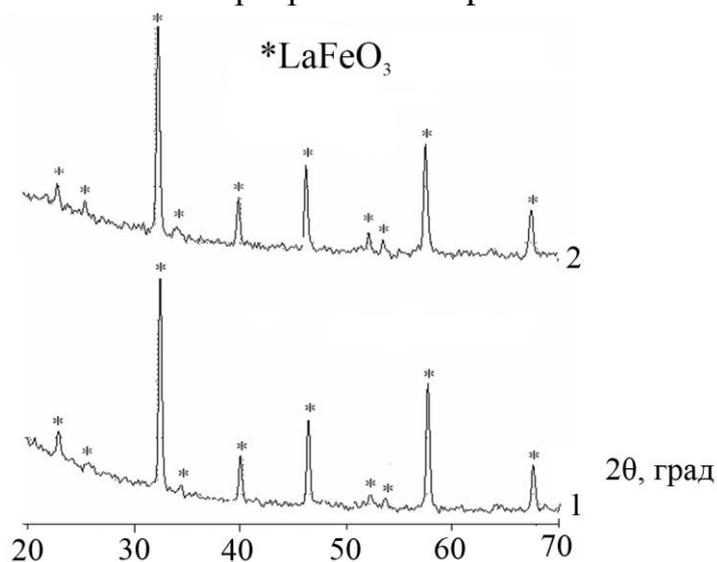


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков LaFeO_3 , синтезированных описанными выше двумя способами, после отжига при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. Номер дифрактограммы отвечает номеру способа

Как показывают данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, образовавшиеся при отжиге кристаллы LaFeO_3 , попадают в диапазон размеров до 50 нм, независимо от их синтетической предыстории (рис. 2 и 3). При этом размер частиц кристаллов феррита лантана, полученных вторым способом (при использовании в качестве ПАВ – лимонной кислоты) немного меньше размера частиц LaFeO_3 , синтезированных при использовании олеиновой кислоты.

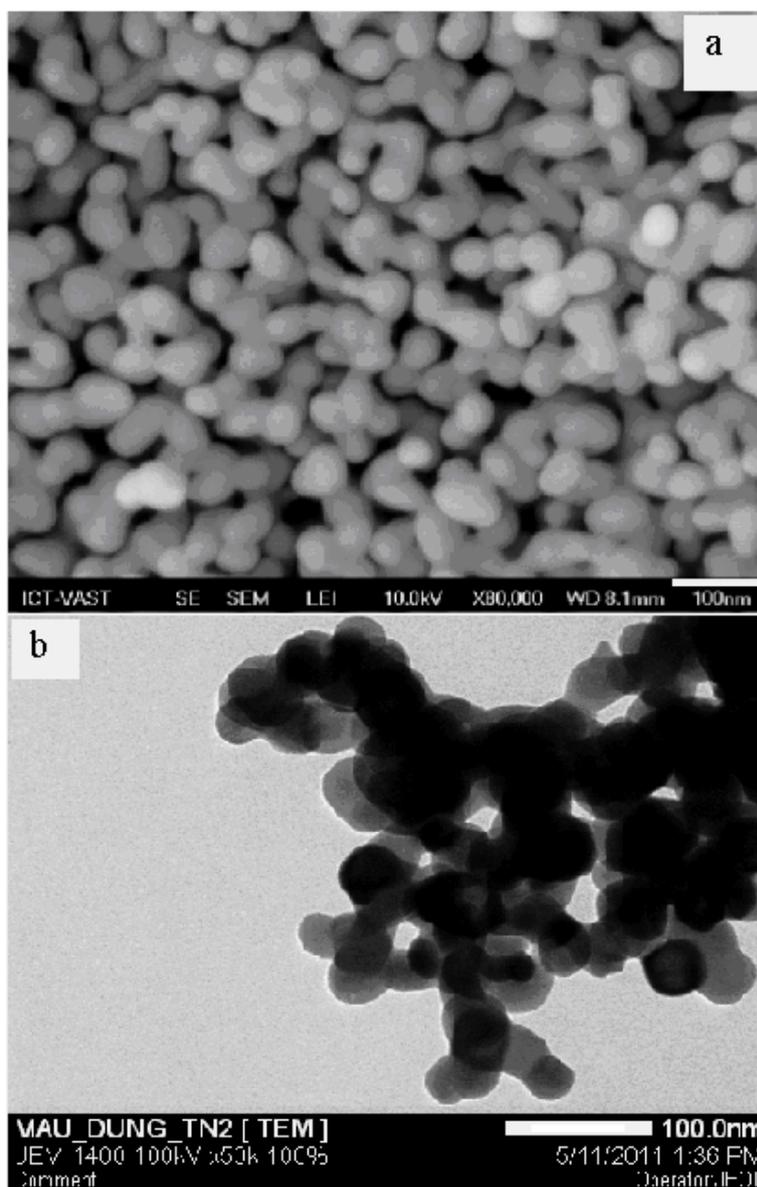


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (b) – изображения порошков $LaFeO_3$, полученных первым способом, после отжига при $850^\circ C$ в течение 3 часов

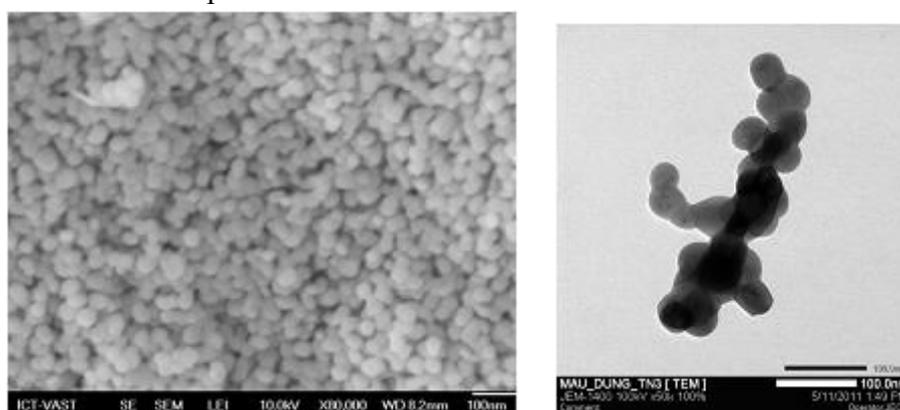


Рис. 3. СЭМ (левый рисунок) и ПЭМ (правый рисунок) – изображения порошков $LaFeO_3$, полученных вторым способом, после отжига при $850^\circ C$ в течение 3 часов

Таблица 1. Результаты цифровой обработки дифрактограмм порошков $LaFeO_3$

№ линии по порядку (слева направо)	2θ , град.	Интенсивность	Межплоскостные расстояния, d , Å	% по фазовому составу	Индексы интерференции		
					h	k	l
1	22,70	18	3,917	8,3	1	0	0
2	25,40	6	3,506	2,8	-	-	-
3	32,26	196	2,771	100,0	1	1	0
4	39,78	39	2,265	21,2	1	1	1
5	41,50	5	2,176	3,3	-	-	-
6	46,25	73	1,965	35,1	2	0	0
7	52,06	16	1,755	7,5	2	1	0
8	53,50	7	1,713	3,5	-	-	-
9	57,48	107	1,603	50,2	2	1	1
10	67,45	45	1,389	20,5	2	2	0

Видно, что размер частиц варьируется от 20 до 50 нм и частицы имеют однородную форму: приблизительно круглую и круглую со слабо выраженной огранкой. Таким образом, золь – гель метод действительно позволяет достичь высокой однородности частиц по размерам и формам. Однако порошки, полученные золь – гель методом, обычно находятся близко друг от друга или слипаются, что затрудняет построение гистограмм распределения частиц образцов по размерам для сравнения образцов, если разница их размеров незначительна.

С помощью метода ВЕТ было показано, что площадь поверхностей порошков $LaFeO_3$, полученных золь-гель методом при использовании лимонной кислоты примерно в два раза больше ($S_2 \approx 50,00 \text{ м}^2/\text{г}$), чем площади поверхностей порошков $LaFeO_3$ ($S_1 \approx 27,00 \text{ м}^2/\text{г}$), синтезированных при использовании олеиновой кислоты.

Таким образом, использование в качестве ПАВ лимонной кислоты не только снижает средний размер частиц порошков $LaFeO_3$, но и повышает их площадь поверхностей по сравнению с использованием олеиновой кислоты после отжига образцов при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

Заключение

Золь – гель методом получен нанокристаллический $LaFeO_3$ размером до 50 нм после отжига образцов при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Показано, что размер частиц полученных кристаллов $LaFeO_3$ и их площадь поверхностей сильно зависят от использованных поверхностно-активных веществ (лимонной и олеиновой кислот).

This work was supported by the Scientific Research Collaboration Program of Nguyen Tat Thanh University, grant № 2011 CNHH-05.

Библиографический список:

1. **Губин, С.П.** Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539-569.
2. **Андриевский, Р.А.** Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 50-56.
3. **Лякишев, Н.П.** Получение и физико-химические свойства объемных нанокристаллических материалов / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.
4. **Shen, Hai** Preparation and characterization of perovskite ReFeO_3 nanocrystalline powders / Hai Shen, Jiayue Xu, Wu Anhua // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28. – I. 3. – P. 416-419.
5. **Shen, S.T.** Comparative Study of Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide Over the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B = Mn, Fe, Co, Ni) Catalysts / S.T. Shen, H.S. Weng // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. – V. 37. – P. 2654-2661.
6. **Stolen, S.** Heat capacity and thermodynamic properties of LaFeO_3 and LaCoO_3 from T = 13 K to T = 1000 K / S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1998. – V. 30. – P. 365-377.
7. **Brinker C.J., Scherer G.W.** Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, 1990. – 908 p.
8. **Нгуен Ань Тьен.** Синтез, структура и свойства нанопорошков $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ (x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3): дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01: защищена 24.12.2009 / Ань Тьен Нгуен. – Воронеж: ВГУ, 2009. – 153 с.
9. **Quing, Xu.** Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic-ionic conduction properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.8}\text{CoFeO}_3$ perovskite-type complex oxides / Xu Quing // Scripta Materialia. – 2004. – V. 50. – P. 165-170.
10. **McCusker, L.B.** Crystallographic Changes and Thermal properties of Lanthanum-Strontium Ferromanganites between RT and 700 °C / L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, L. Dufour // Solid State Ionics. – 2004. – V. 176. – P. 9-16.
11. **Филонова, Е.А.** Фазовые равновесия в системе $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ – SrMnO_3 – LaFeO_3 – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ / Е.А. Филонова, А.Н. Дёмина, Е.А. Клейбаум, Л.Я. Гаврилова, А.Н. Петров // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 497-501.

УДК 544.022.58

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

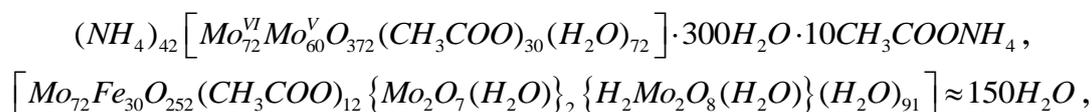
А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина, В.Ю. Коротаев, А.П. Сафронов,
К.В. Гржегоржевский, Н.А. Мартынова, И.Б. Кутяшев
Уральский федеральный университет, НИИ физики и прикладной математики
620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51
alexandre.ostroushko@usu.ru

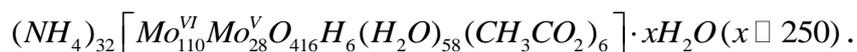
Аннотация: Обобщен опыт комплексной аттестации и изучения физико-химических свойств нанокластерных полиоксометаллатов и полимерсодержащих композиций на их основе с использованием ряда независимых методов. Показана возможность идентификации получаемых соединений с точки зрения их структуры, кристаллографии, определения транспортных параметров, фотохимических и других свойств.

Ключевые слова: полиоксомолибдаты, нанокластеры, полимерсодержащие композиции, физико-химические методы изучения и характеристики.

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) на основе молибдена [1-3], которые были синтезированы под руководством профессора А.Мюллера (Университет Билефельда, Германия) известны с конца 90-х годов прошлого века. Они обладают, в частности, структурой типа кеплерата, сходной с букиболами (фуллеренами) или торообразной формой. Существование указанных структур подтверждено многочисленными исследованиями. Молибден в них может быть замещен и на другие элементы, как и стабилизирующие лиганды, что расширяет набор физико-химических характеристик ПОМ. Такие соединения могут существовать в аморфной и кристаллической форме, являются водорастворимыми, и образуют в растворах многозарядные полианионы. К важнейшим свойствам ПОМ кеплератного типа относится также наличие в структуре молекул внутренней полости и окон, через которые возможен обмен низкомолекулярными веществами. Полианионы склонны к образованию комплексов с различными веществами, в том числе с водорастворимыми неионогенными полимерами (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон), которые покрывают поверхность полианионов и связаны с ними за счет водородных связей между функциональными группами полимеров и концевыми атомами кислорода полиэдров, образующих полианион.

К основным ПОМ, изучаемым нами, относятся кеплератные соединения, $Mo_{132}Fe_{30}$ и торообразное Mo_{138} :





Указанные выше свойства позволяют надеяться на использование ПОМ в качестве селективных сорбентов и катализаторов, работающих в мягких условиях, сенсорных материалов и даже средств адресной доставки лекарств. Существуют ограничения по устойчивости ПОМ к нагреванию (устойчивы примерно до 200°C), они разрушаются при разбавлении растворов, а также в сильноокислой или щелочной среде. Вместе с тем при возможном использовании для адресного транспорта веществ способность к разрушению превращается в достоинство ПОМ, т.к. они не накапливаются в организме, участвуя в виде более простых форм в ферментативных процессах как микроэлемент, и выводятся при естественном метаболизме [4, 5]. Исследования на животных показали неожиданно низкую токсичность $Mo_{72}Fe_{30}$, содержащего молибден в высшей степени окисления.

При синтезе ПОМ важно аттестовать полученные соединения с точки зрения их состава и строения. Естественно, что полученные продукты должны соответствовать расчетному элементному составу. Для этого нами проводилось определение содержания в образцах углерода, водорода и азота при помощи анализатора PE 2400. Содержание молибдена и железа определяли после растворения проб в воде на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific.

Стратегия установления соответствия структуры полученных образцов исходным данным, полученным разработчиками методики синтеза, включает использование ряда спектроскопических методов. Одними из главных методов являются рамановская и ИК спектроскопия [6], т.к. каждый из ПОМ обладает индивидуальным спектром (рис. 1, 2). Может быть использована спектроскопия электронного поглощения, так Mo_{132} имеет характерный максимум на длине волны около 450 нм. ЯМР спектроскопия растворов ПОМ в тяжелой воде с получением протонных и углеродных спектров позволяет не только подтвердить структуру ПОМ, но и различить соединения или группы атомов, находящиеся во внутренней сфере ПОМ или на их поверхности (рис. 3), т.к. в указанных спектрах сигналы от них существенно отличаются [6]. Это очень важно для исследования возможности обмена веществами внутренней полости ПОМ. Возможность обмена может быть показана и гравиметрическим методом путем сорбции веществ из газовой среды с последующей десорбцией на воздухе. Подобные исследования показали, что Mo_{132} способен поглощать молекулы различных спиртов, углеводороды [7], которые удаляются затем только при нагревании.

В ряде случаев в растворах возможно измерение размера синглетных частиц ПОМ методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Нами был

использован универсальный анализатор суспензий Brookhaven ZetaPlus/BI 90 (длина волны 659 нм). Например, измерения эффективного размера иона $Mo_{72}Fe_{30}$ в растворе дало значение порядка 2,7 нм. При этом, однако, следует учитывать возможность агрегации ПОМ в растворах, на что указывает обнаружение агрегатов размером от 20–30 до 400–750 нм, в частности, для торообразного ПОМ.

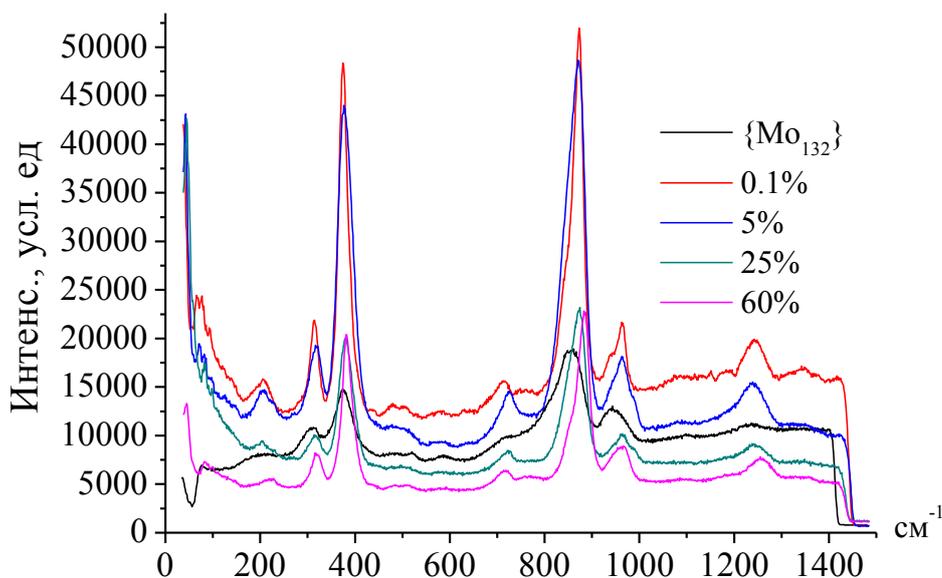


Рис. 1. Рамановские спектры исходного полиоксометаллата со структурой букибола Mo_{132} и его же в пленках поливинилового спирта. В процентах обозначено массовое содержание Mo_{132} в пленках, графики сверху вниз: 0,1; 5; 0; 25; 60

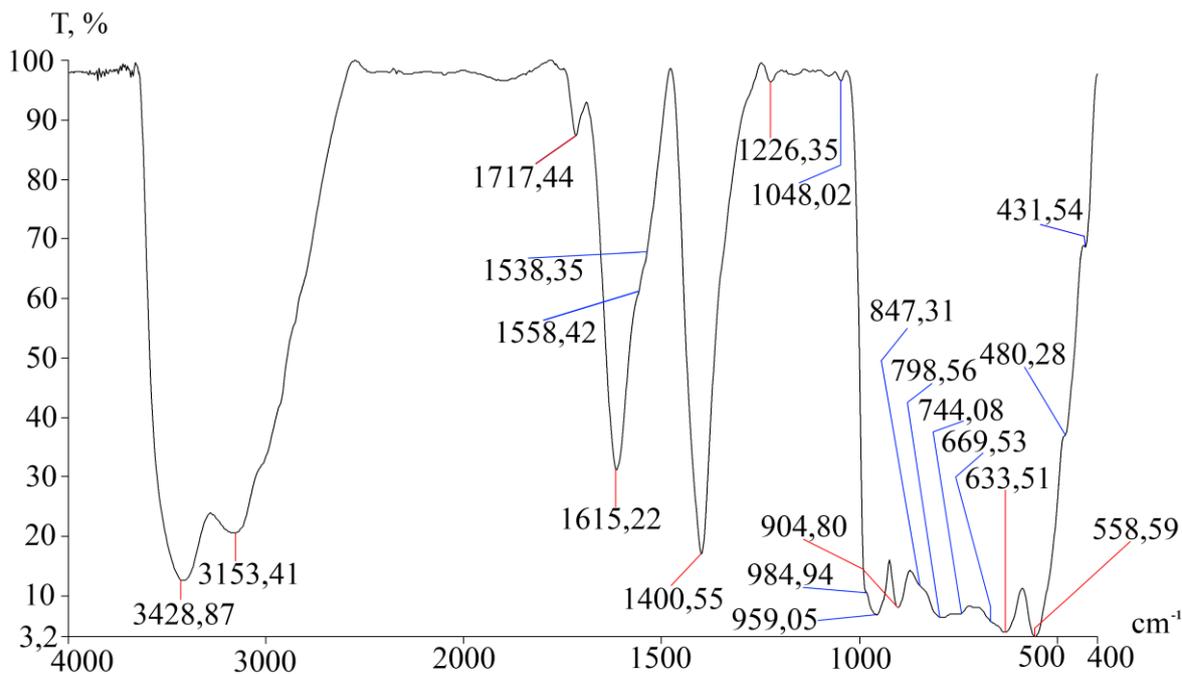


Рис. 2. ИК-спектр Mo_{138} («Perkin-Elmer Spectrum-BX II»), T – светопропускание образца

Рентгеновские исследования позволяют определить параметр решетки кристаллов ПОМ (рис. 4), что также дает возможность оценить размер ионов, образующих кристаллическую решетку. Помимо малоугловых рентгенографических измерений для изучения кристаллической структуры ПОМ пригодна и нейтронография. Так параметр решетки кубического типа Mo_{132} при съемке образцов на воздухе при комнатной температуре составлял порядка 43 \AA . При получении кристаллов из водных растворов, содержащих полимер, было отчетливо видно увеличение указанного параметра на $1-1,5\text{ \AA}$ за счет включения гостевых макромолекул полимера.

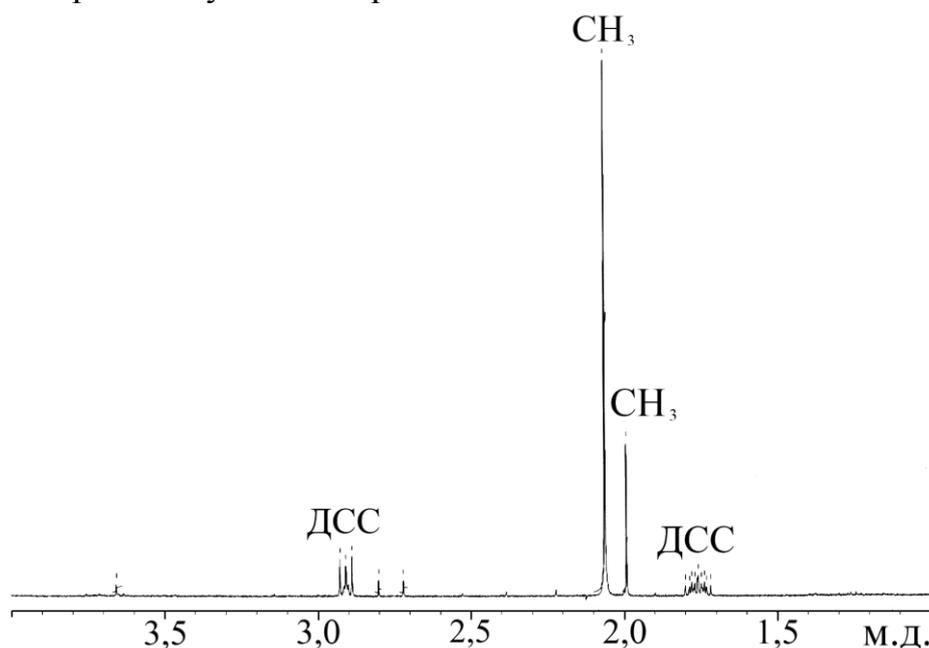


Рис. 3. ЯМР (^1H) спектр в тяжелой воде Mo_{132} , ДСС – внутренний стандарт (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонат натрия), м.д. – миллионная доля

Транспортные характеристики ПОМ [7] в растворах изучали при помощи метода движущейся границы окрашенных растворов ПОМ с приложением разности потенциалов или на установке измерения электрофоретической подвижности со спектрофотометрической детекцией (система капиллярного электрофореза «Капель 105М»). Удалось показать, что ионы ПОМ обладают приемлемой подвижностью для электрофоретического транспорта в средах, содержащих воду, в том числе в организме. Измерение после специальной пробоподготовки концентрации молибдена и железа (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific) в тканях животных показало эффективность транспорта $Mo_{72}Fe_{30}$ через кожу. Коэффициент диффузии Mo_{132} в водных растворах составил $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

при концентрации $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, электрическая подвижность полианионов – $2,055 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с, число переноса – 0,15.

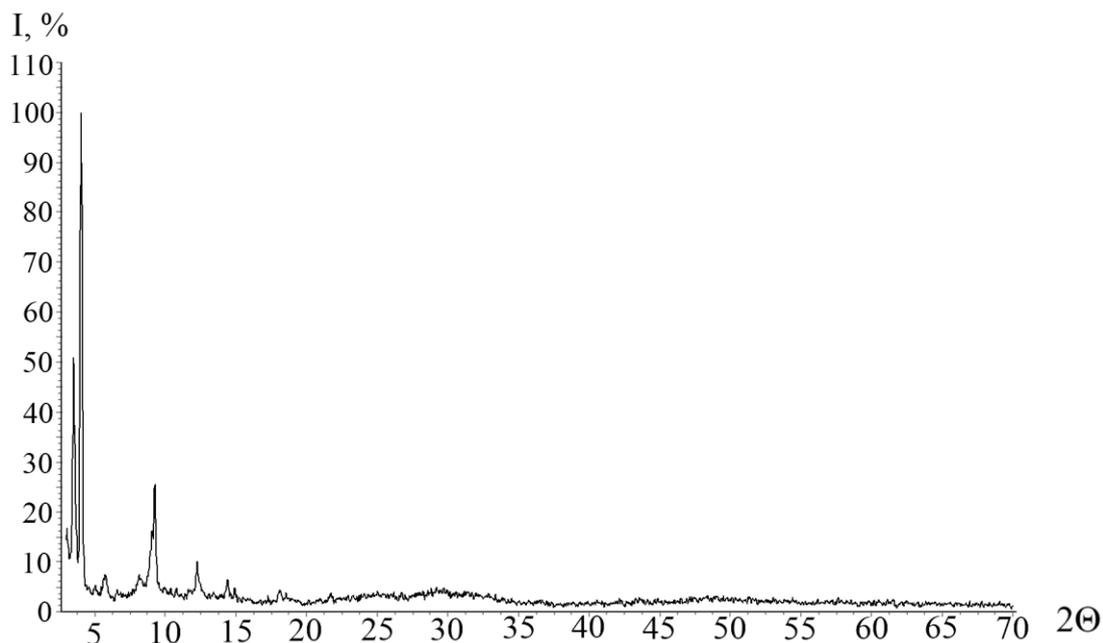


Рис.4. Рентгеновская дифрактограмма порошка Mo_{132} в $Cu-K\alpha$ излучении, I – интенсивность сигнала, Θ – угол отражения

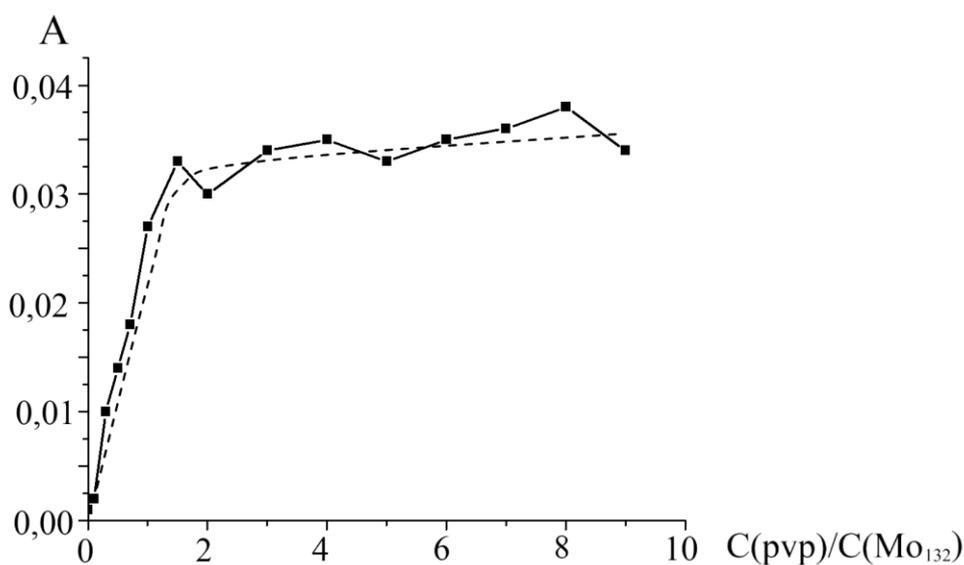


Рис. 5. Зависимость оптической плотности водных растворов A на длине волны 455 нм от мольного соотношения компонентов системы поливинилпирролидон (pvp) – Mo_{132} . На осях обозначены соответственно оптическая плотность растворов и мольные соотношения компонентов – поливинилпирролидона (в расчете на 1 мономерное звено) и Mo_{132} (в расчете на MoO_4^{2-}) при постоянной концентрации Mo_{132} $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Пунктирной линией обозначена аппроксимация экспериментальных данных

Комплексообразование в растворах и пленках изучали термодимическим методом (микрокалориметр типа Кальве марки ДАК-1-1) и методом молярных отношений спектрофотометрически [8, 9]. Последний метод позволяет вычислить соотношение количества мономолекулярных звеньев, приходящихся в комплексе на один ион ПОМ. Такое соотношение при образовании комплексов ПОМ с полимерами в растворах (рис. 5) близко к мономолекулярному покрытию иона ПОМ цепями полимера. В пленках образование комплексов не выгодно с энергетической точки зрения (значения энтальпии взаимодействия компонентов положительны, рис. 6). Это характерно для поливинилового спирта, поливинилпирролидона, полиэтиленгликоля. Однако не исключено существование ассоциатов в пленках за счет энтропийного фактора или кинетических затруднения разделения фаз после удаления растворителя.

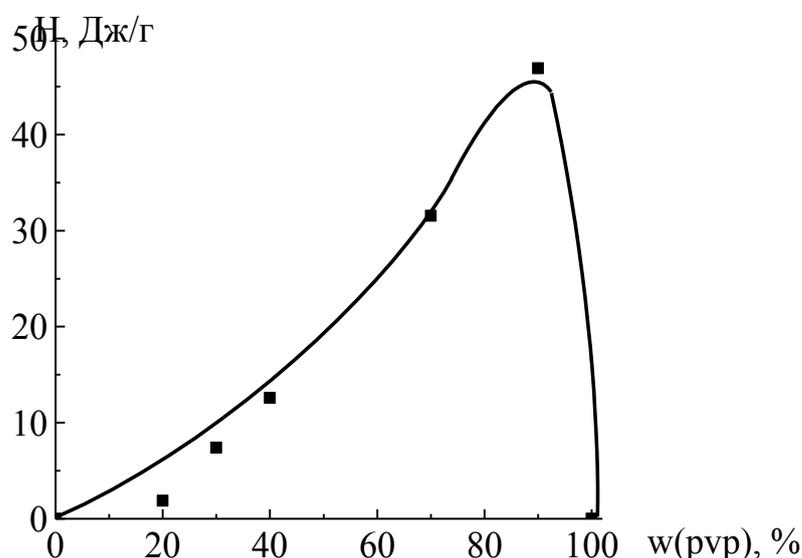


Рис. 6. Энтальпия взаимодействия компонентов в пленках, w – процентное соотношение поливинилпирролидона

Обнаружен очень интересный эффект фотостабилизации полимеров в присутствии добавок ПОМ, который проявлялся при воздействии на образцы ультрафиолетового и рентгеновского облучения [10]. В полимерных материалах подавлялось образование радикальных частиц, что хорошо иллюстрируется данными ЭПР спектроскопии («Bruker EMX Plus»). Способность к фоторадиационной стабилизации может быть связана с наличием обобщенной электронной системы координационных полиэдров, входящих в состав нанокластера, которая служит в роли буфера для возникающих при облучении радикалов с неспаренными электронами.

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту РФФИ 10-03-00799, Рособразования (проект №1566), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Библиографический список:

1. **Müller, A.** Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge et al // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – V. 37. – I. 24. – P.3359-3363.
2. **Müller, A.** Archimedean Synthesis and Magic Numbers: «Sizing» Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type / A. Müller, S. Sarkar, S.Q.N. Shah et al // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – V. 38. – I. 21. – P.3238-3241.
3. **Müller, A.** Bringing inorganic chemistry to life / A. Müller // *Chemical Communications*. – 2003. – №7. – P. 803-806.
4. **Ostroushko, A.A.** Studying of Polyoxometalates with Fullerene Structure as Potential Agency of Address Delivery of Substances / A.A. Ostroushko, I.G. Danilova, M.O. Tonkushina // *European Symposium on Biomaterials and Related Areas, Jena, Germany (13-14 April 2011)*. Jena: Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V. – DGM, 2011. – B.56.
5. **Остроушко, А.А.** Оценка безопасности железо-молибденовых нанокластерных полиоксометаллатов, предназначенных для адресной доставки лекарственных веществ / А.А. Остроушко, И.Ф. Гетте, С.Ю. Медведева, М.О. Тонкушина, И.Г. Данилова, А.В. Прокофьева, М.В. Морозова // *Вестник Уральской академической медицинской науки*. – 2011. – Т. 2. – № 34. – С.107-110.
6. **Остроушко, А.А.** Спектроскопические исследования полиоксометаллатов молибдена со структурой букибола и полимерсодержащих композиций на их основе / А.А. Остроушко, В.Ю. Коротаев, М.О. Тонкушина и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С.315-320.
7. **Остроушко, А.А.** Особенности явлений массо- и электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллы молибдена со структурой фуллерена / А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина, Н.А. Мартынова // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84. – № 6. – С. 1135-1140.
8. **Остроушко, А.А.** Взаимодействие полиоксометаллата Mo_{132} с поливиниловым спиртом / А.А. Остроушко, М.Ю. Сенников, М.О. Тонкушина // *Журнал неорганической химии*. – 2009. – Т. 54. – № 4. – С.666-673.
9. **Остроушко, А.А.** Новые данные изучения полиоксометаллата молибдена со структурой букибола, содержащего ацетатные группы, и композиций на его основе / А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина, А.П. Сафронов // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – № 5. – С. 868-873.
10. **Остроушко, А.А.** Взаимная стабилизация компонентов в композициях полиоксомолибдатов со структурой букибола и водорастворимых неионогенных полимеров / А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина, А.П. Сафронов и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т.83. – №2. – С.334-338.

УДК 536.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ МЕЛЬЧАЙШИХ ЧАСТИЦ

В.А. Павлов

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
nanopavlov@gmail.com*

Аннотация: Понижение температуры плавления при уменьшении диаметра частицы впервые наблюдали сто лет тому назад. В этой статье предложены формулы, удовлетворительно описывающие этот эффект, когда в частице аргона число атомов – больше дюжины.

Ключевые слова: нанотермодинамика, дифференциальный химический потенциал, интегральный химический потенциал, поверхностное натяжение.

В настоящей статье используются, в основном, стандартные обозначения, представленные в учебнике [1, с.12].

Точные уравнения термодинамики малых систем получил в 1962 году Т. Хилл [2]. Основанием этой термодинамики является система из двух независимых уравнений:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (1)$$

$$E = TS - pV + \mu N + W. \quad (2)$$

При этом, когда $N \rightarrow \infty$,

$$W = o(N). \quad (3)$$

Нанотермодинамика – это учёт следствий ненулевой величины W (при соблюдении требования, установленного формулой (3)). В обычной термодинамике считается, что $W = 0$.

В нанотермодинамике [2], в отличие от обычной термодинамики макроскопических систем, возникают два химических потенциала: «интегральный» $\hat{\mu}$ и «дифференциальный» μ , для которых

$$G = N\hat{\mu}, \quad (4)$$

$$N \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = N\mu, \quad (5)$$

где G – свободная энергия Гиббса, N – число молекул в наночастице. Различие между потенциалами $\hat{\mu}$ и μ связано с ненулевым значением величины W [3]:

$$\hat{\mu} - \mu = \frac{1}{N} W. \quad (6)$$

Когда число молекул $N \rightarrow \infty$, химические потенциалы $\hat{\mu}$ и μ стремятся к одному пределу μ_0 . В статье [4] показано, что химические

потенциалы при фиксированной массе частицы удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\hat{\mu} - \mu_0 = \frac{m_0}{\rho} \frac{3\sigma}{r}, \quad (7)$$

$$\mu - \mu_0 = \frac{m_0}{\rho} \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right), \quad (8)$$

где m_0 – масса молекулы, ρ – плотность наночастицы, σ – поверхностное натяжение, r – радиус эквимолекулярной поверхности (её определение дано на в книге [5, с. 15]).

Формулы (7)-(8) можно использовать как в жидком, так и в твёрдом состояниях, при этом следует брать μ_0 , описывающий соответствующую макроскопическую фазу. Для наночастиц, которые способны затвердеть или, наоборот, расплавиться, имеются четыре химических потенциала: два «дифференциальных» химических потенциала μ и два «интегральных» $\hat{\mu}$. Далее индексы s и ℓ соответствуют твёрдому состоянию и жидкому.

В разделе 5-4 книги Хилла [2] показано, что фазовый переход происходит при совпадении «интегральных» химических потенциалов

$$\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_\ell. \quad (9)$$

Согласно Хиллу температура плавления наночастицы (см. формулу (5-151) в [2])

$$T_m = T_0 + \frac{N^{-1/3} \Delta a}{\Delta S_0}, \quad (10)$$

где T_m – температура плавления наночастицы, T_0 – температура плавления макроскопического (большого) кристалла, ΔS_0 – изменение удельной энтропии при плавлении кристалла (на одну молекулу), N – число молекул в наночастице,

$$\Delta a = N^{-2/3} (\sigma_\ell A_\ell - \sigma_s A_s) \quad (11)$$

σ_ℓ и σ_s – поверхностное натяжение жидкой и твёрдой частиц одинаковой массы, A – площадь поверхности частицы. При этом величина $\Delta a < 0$.

Получена формула для температуры плавления наночастицы [4]:

$$\frac{T_m}{T_0} = 1 - 3 \frac{\Delta\sigma}{r q \rho_{0s}}, \quad (12)$$

где r – эквимолекулярный радиус твёрдой частицы, q – удельная теплота плавления. Величина $\Delta\sigma > 0$,

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_\ell (\rho_{0s} / \rho_{0\ell})^{2/3}, \quad (13)$$

ρ_{0s} и $\rho_{0\ell}$ – плотности макроскопических фаз, кристалла и жидкости.

Понижение температуры плавления при уменьшении размера частицы, было обнаружено экспериментально сто лет тому назад [6].

Сначала были взяты частицы микронного размера, поэтому эффект был невелик – порядка градуса. С появлением электронных микроскопов начали наблюдать понижение температуры плавления в десятки градусов. В 70-е годы уже наблюдались эффекты в сотни градусов, для чего частицы металлов должны быть меньше десяти нанометров [3, 7].

В настоящем сообщении предлагаются формулы, связывающие диаметр наночастицы d и температуру её плавления:

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{d}{d_0 + d}, \quad (14)$$

$$d_0 = \frac{6\Delta\sigma}{q\rho_0s}. \quad (15)$$

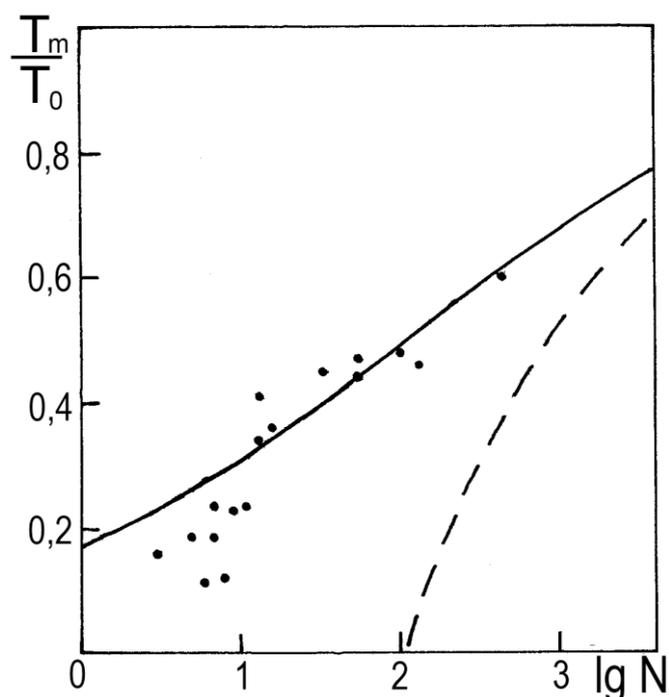


Рис. 1. Температура плавления наночастиц аргона T_m от числа молекул N

На рисунке показана зависимость температуры плавления от числа молекул в наночастице на примере аргона (точки – данные численного эксперимента). Сплошная линия получена по формулам (14)-(15). Пунктир соответствует формуле (12) при постоянной величине (13).

При выводе формул (14)-(15) использовалось другое предположение: будем считать величину $\Delta\sigma$ пропорциональной абсолютной температуре T . Это предположение позволяет прийти к следующей пропорции (гипотетической):

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}, \quad (16)$$

где используется величина $\Delta\sigma_0$, которая получена на плоской границе кристалл–жидкость при $T = T_0$.

Подставляя (16) в формулу (12), приходим к выражению (14). Из рисунка видно, что предложенные формулы (14)-(15) удовлетворительно описывают плавление наночастиц аргона при числе молекул $N > 12$.

В публикации [7] была использована формула, аналогичная (12), но отличающаяся тем, что коэффициент 3 в правой части (12) заменён коэффициентом 2. Такая замена эквивалентна условию $W = 0$. Это условие противоречит основным положениям нанотермодинамики, изложенным в [2]. Поэтому коэффициент 2 является ошибочным.

Настоящая работа использует положения нанотермодинамики, а также приближённые формулы (14)-(15). Для улучшения совпадения с экспериментальными данными необходимо уточнить формулу (14) при небольших N .

Библиографический список:

1. **Ландау, Л.Д.** Статистическая физика: в 2 ч. / Л. Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. Ч. 1. – 584 с.
2. **Hill, T.L.** Thermodynamics of Small Systems: in 2 p. / Terrell L. Hill – New York: Benjamin, 1963. Part 1. – 171 p.
3. **Павлов, В.А.** Отличия нанотермодинамики от классической термодинамики / В.А. Павлов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 (Физика, химия). – 2010. – Вып. 1. – С. 24-28.
4. **Павлов, В.А.** Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц / В.А. Павлов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 (Физика, химия). – 2007. – Вып. 3. – С. 70-74.
5. **Оно, С., Кондо, С.** Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо; пер. с англ. – М.: Издательство ИЛ, 1963. – 292 с.
6. **Pawlow, P.** Uber die Abhangigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers / P. Pawlow // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1909. – Bd. 65. – Н. 1. – S. 1-35.
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Melting_point_depression.

УДК 546.34.882.4 535.361

ВОЗДЕЙСТВИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКОГО ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ

М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, Апатиты, Академгородок, 26 а
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

Аннотация: исследовано воздействие концентрированных световых потоков на структуру, механические свойства керамического Nb_2O_5 . Под действием высокоэнергетичного светового излучения в керамическом Nb_2O_5 образуются микро- и наноструктуры фрактального типа и возникает частично «островная» структура кристаллической решетки. Керамический Nb_2O_5 , подвергнутый воздействию высокоэнергетичного светового излучения, обладает улучшенными механическими характеристиками (микротвердостью, прочностью, трещиностойкостью, хрупкой микропрочностью).

Ключевые слова: *концентрированные световые потоки, спектры комбинационного рассеяния света, микро- и наноструктуры, микротвердость, модуль Юнга, прочность, трещиностойкость, хрупкая микропрочность.*

Введение

Керамика на основе пентаоксида ниобия, полученная по традиционной керамической технологии, обладает, как правило, крупнокристаллической структурой и характеризуется низкими пластичностью и трещиностойкостью, что значительно ограничивает ее применение. Изменение физических свойств и улучшение механических характеристик керамики может быть реализовано путем создания материала с наименьшим (микро- и нанометровым) масштабом структуры при использовании новых способов обработки материала [1].

В настоящей работе методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовано влияние обработки концентрированными световыми потоками (КСП) на нано-, микро- и макроструктуру, комплекс механических свойств, а также на процессы разупорядочения структурных единиц в керамическом пентаоксиде ниобия [2].

Методика эксперимента

Керамические образцы Nb_2O_5 получали путем светотермической обработки в фокальной зоне оптической печи [3] и по обычной керамической технологии. Для изучения микро- и наноструктуры керамик использованы анализатор изображения Thixomet®, атомно-силовой

микроскоп Nano-R² и сканирующий электронный микроскоп SEM LEO 420. Упругие и механические свойства керамик изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа - нанотвердомера «NANOSKAN» [4]. Спектры КРС керамических образцов Nb_2O_5 регистрировались при комнатной температуре модернизированным спектрометром ДФС-24.

Результаты и обсуждения

Микроструктура образцов Nb_2O_5 , полученных по обычной керамической технологии, состоит из зерен, преимущественно характерной правильной огранки (рис. 1 а).

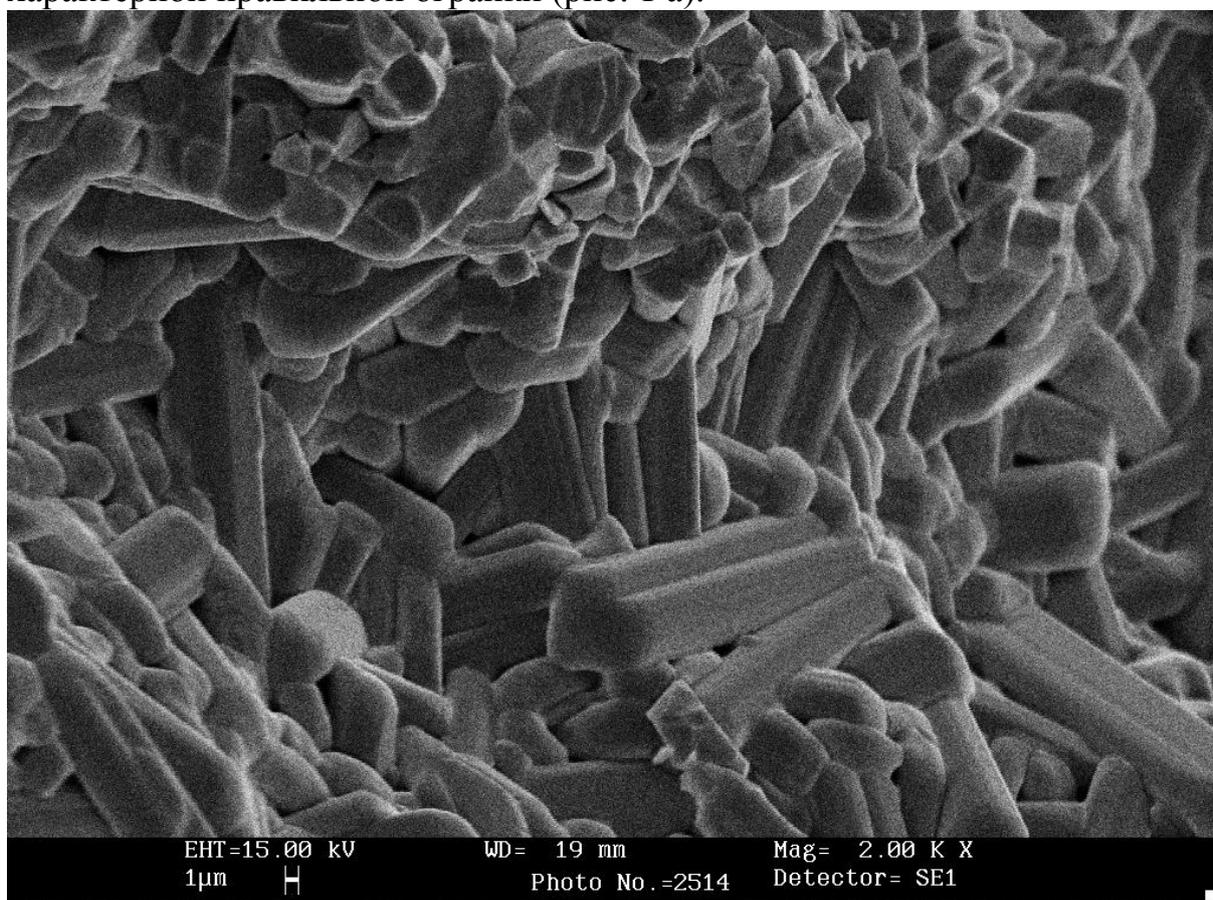
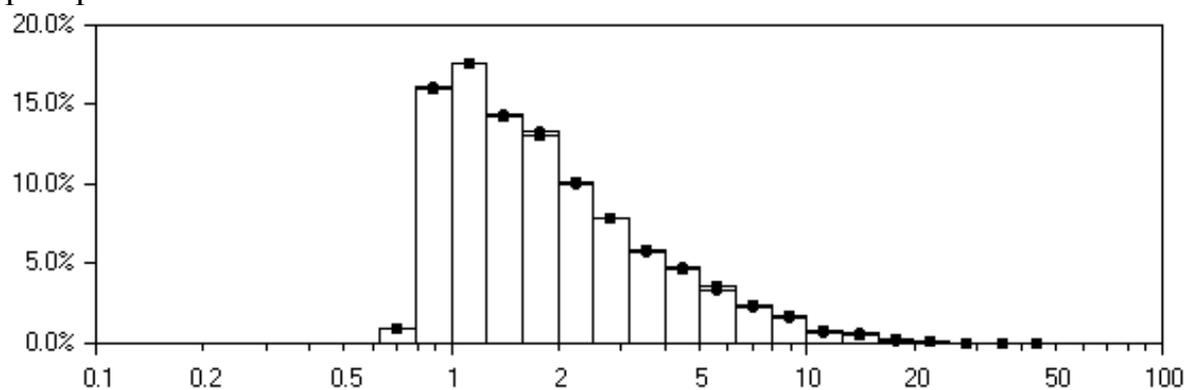


Рис. 1 а. Структура керамических образцов Nb_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии

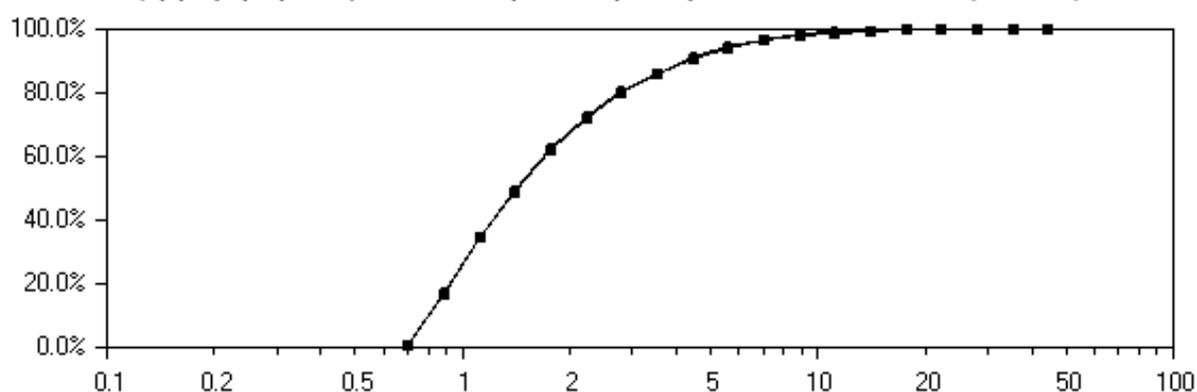
Зерна между собой имеют четкие границы-границы, между которыми довольно большое количество пустот, пор. Основная доля в размерном составе образцов (рис. 1б) приходится на зерна около 1-3 мкм.

В результате обработки КСП в керамическом образце Nb_2O_5 происходит образование микро- и наноструктур фрактального типа в области масштабов $\sim 30 \text{ nm} - 50 \mu\text{m}$ (рис. 2). Причем, данные структуры обладают основными свойствами фрактальных структур: иерархичностью

и свойством самоподобия, т.е. их вид не меняется при увеличении пространственного масштаба.



а) Дифференциальная кривая распределения частиц L , мкм



б) Интегральная кривая гранулометрического состава L , мкм

Рис. 1 б. Размерный состав керамических образцов Nb_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии

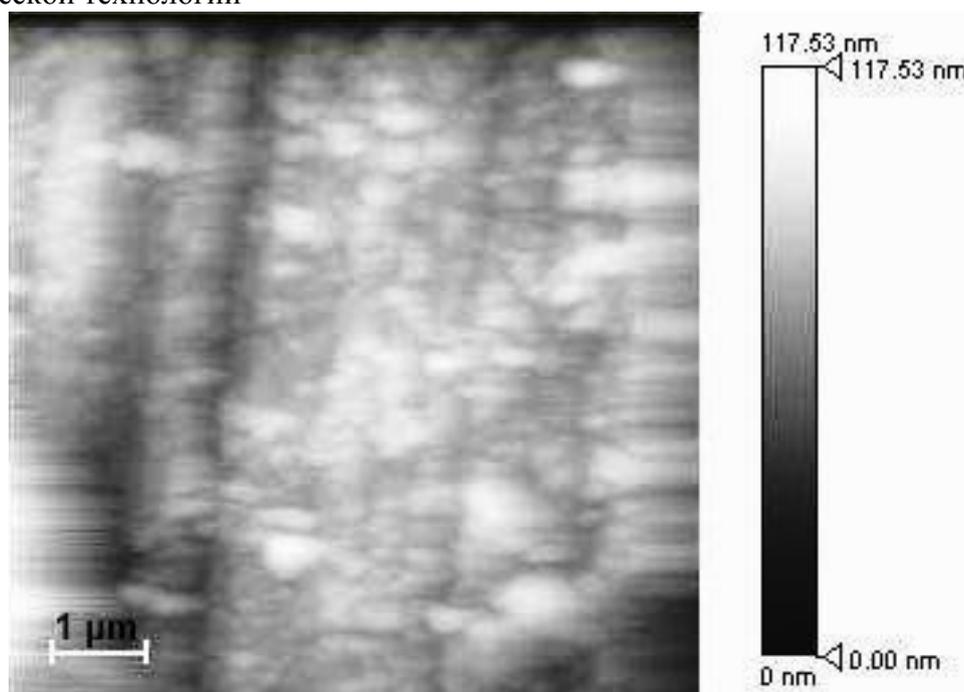
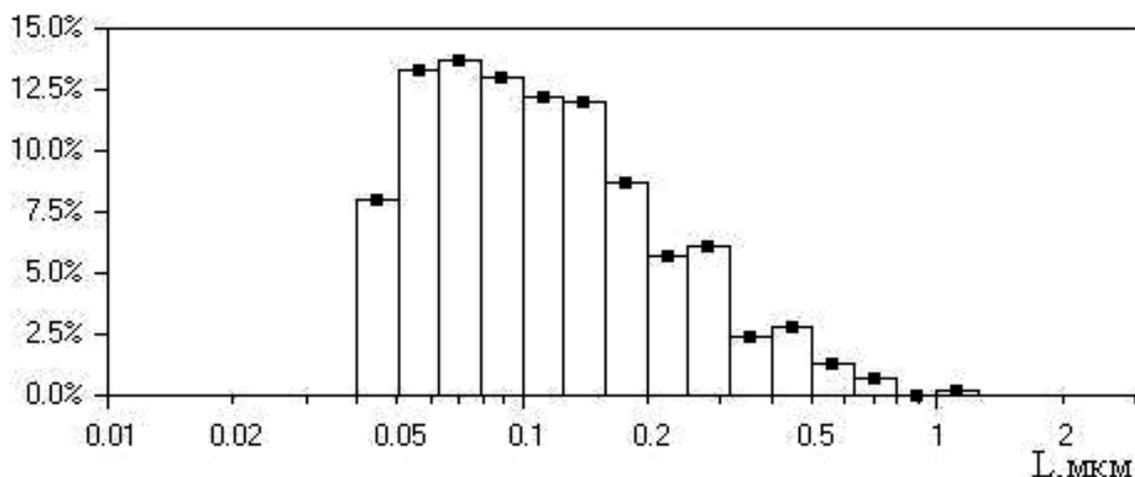
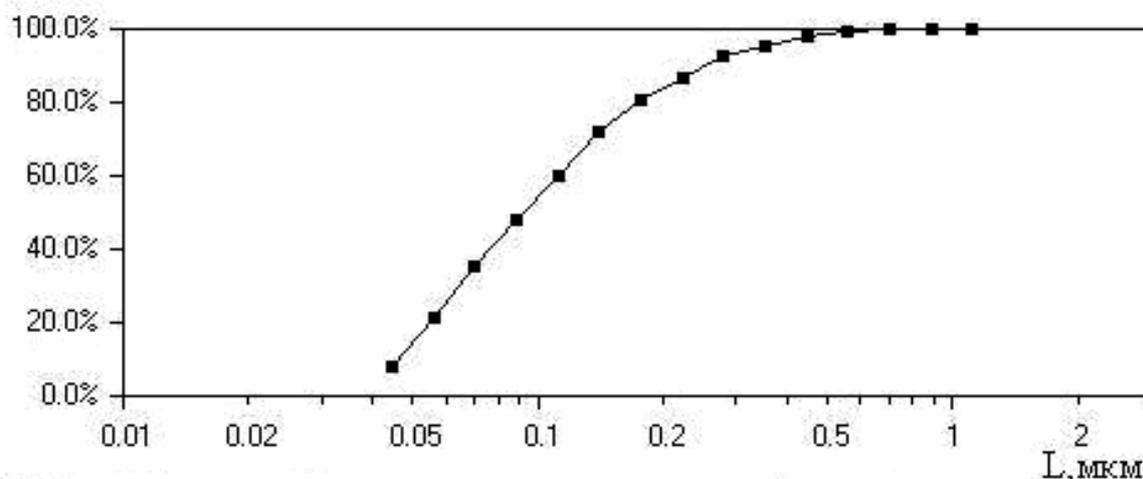


Рис. 2 а. Структуры в керамике Nb_2O_5 , обработанной КСП



а) Дифференциальная кривая распределения структур по размерам



б) Интегральная кривая размерного состава образовавшихся структур

Рис. 2 б. Размерный состав структур в керамике Nb_2O_5 , обработанной КСП

Тип и размерность образующихся микро- и наноструктур существеннейшим образом определяют физические характеристики керамических материалов. Так, в пентаоксиде ниобия, обработанном КСП, микро- и наноструктуры демпфируют тепловое расширение [3,4].

Значение модуля Юнга для керамики Nb_2O_5 , приготовленной по обычной керамической технологии - $134,1 \pm 0,6$ ГПа. Модуль Юнга Nb_2O_5 , обработанного КСП, а также изображения характерных структур керамик Nb_2O_5 в окрестности точек измерения представлены на рис. 3.

С уменьшением интенсивности КСП вглубь, по толщине образца размер образующихся структур увеличивается в несколько раз. При этом, как видно из рис. 3, его прочность, численной характеристикой которой является модуль Юнга, понижается. В керамическом Nb_2O_5 возникает анизотропии механических свойств, обусловленная изменением микро- и макроструктуры образцов. Определение твердости и трещиностойкости

керамик осуществлялось методом сравнительной склерометрии [5,6]. При этом значения нанотвердости и микротвердости соответствуют друг другу. Для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Викерса [7,8,9]. Результаты определения твердости исследуемых керамик представлены в Таблице 1.

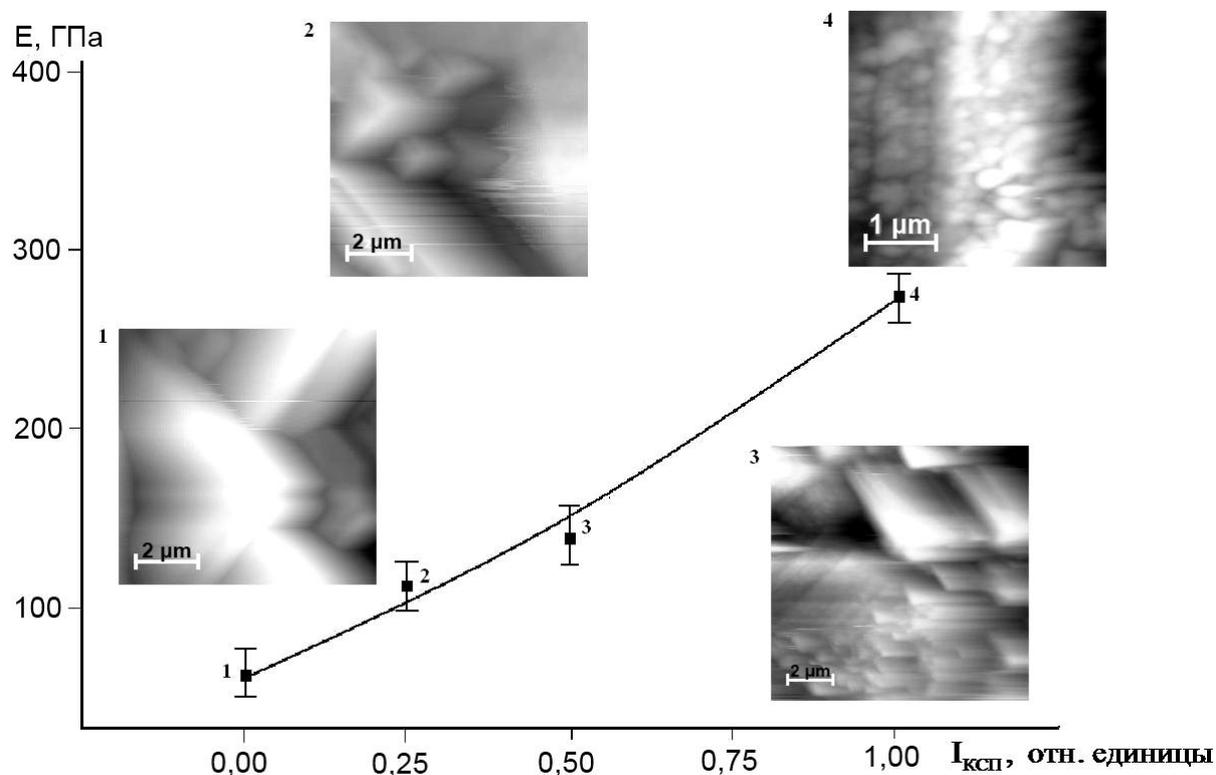


Рис. 3. Модуль Юнга и микроструктура керамических образцов Nb_2O_5 (вставки на рисунке-1,2,3,4), подвергнутых воздействию КСП различной интенсивности

Таблица 1. Микротвердость керамических пентаоксидов ниобия

Вид керамики	Nb_2O_5	Nb_2O_5
	Обычная керамическая технология	Обработка КСП
Микротвердость, Н, ГПа	9,43±1,3	11,82±1,43

При воздействии КСП в керамиках образуются сложные микро- и наноструктуры фрактального типа [3,4]. Причем если в керамике Nb_2O_5 , полученной по обычной керамической технологии, размер присутствующих структур составляет от 500 nm до 50 μm , то обработка КСП существенно увеличивает долю наноразмерных структур. Эффект увеличения твердости (см. Таблицу 1) керамик Nb_2O_5 , полученных при воздействии КСП, в сравнении с керамиками полученными по обычной керамической технологии можно связывать с формированием в них

наноразмерных структур. Влияние размера структур керамики на ее твердость может быть объяснено в рамках известной модели Холла-Петча, правомочность которой для керамики доказана многочисленными исследованиями [10,11]. Уравнение Холла-Петча дает количественную зависимость твердости по Викерсу от среднего размера структур (зерна) \bar{d} :

$$H_v = H_0 + \frac{k_1}{\sqrt{\bar{d}}}, \quad (1)$$

где H_0 и k_1 – постоянные величины. Т.е. уменьшение размера структур материала ведет к увеличению его твердости. Полученные результаты позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{Ic} , являющийся критерием трещиностойкости материала [8,9,12,13]. Трещиностойкость определялась по формуле:

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (2)$$

где P – прикладываемая нагрузка, E – модуль Юнга, H – микротвердость, c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины. Методики оценки микрохрупкости и хрупкой микропрочности основаны на количественном изучении зоны хрупкой повреждаемости в районе царапины, включающей в себя всевозможные нарушения испытуемого материала от воздействия на него сосредоточенной нагрузки (трещины, сколы) [13]. Зону повреждаемости оценивали по максимальному размеру повреждения исследуемого участка царапины, в каком бы направлении оно не проходило. Микрохрупкость определялась по формуле:

$$\gamma = \frac{L-l}{l}, \quad (3)$$

где l - ширина царапины, измеренная по навалам, нм; L - средний размер зоны повреждаемости, нм. Показатель микрохрупкости γ характеризует соотношение хрупких и пластических свойств материалов: чем он выше, тем более хрупок материал. Размеры зоны повреждаемости зависят как от интенсивности внешнего воздействия на материал, так и от его прочностных свойств. Поэтому для оценки хрупкой микропрочности σ материалов при царапании использован показатель, учитывающий оба этих фактора:

$$\sigma = \frac{P}{L^2}, \quad (4)$$

Хрупкая микропрочность - напряжение, необходимое для образования единицы площади хрупкого разрушения в районе воздействия индентора. Высокие механические характеристики керамик, полученных в оптической печи, по сравнению с механическими характеристиками керамик, полученных по обычной керамической технологии, см.

Таблицу 2, обусловлены малыми размерами образовавшихся в них структур и большой объёмной долей, занимаемой границами между этими наноструктурами.

Таблица 2. Механические характеристики керамических пентаоксидов ниобия

Параметры	Nb_2O_5 традиционная керамическая технология					Nb_2O_5 обработка КСП				
	5	7	10	15	Среднее значение	5	7	10	15	Среднее значение
Нагрузка, P , МН	5	7	10	15	Среднее значение	5	7	10	15	Среднее значение
Микрохрупкость, γ	0,42	0,43	0,41	0,45	0,43	0,43	0,41	0,45	0,48	0,44
Хрупкая микропрочность, σ , ГПа	4,90	2,80	2,50	1,90	3,02	4,45	3,15	3,02	2,97	3,40
Трещиностойкость K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	4,11	2,77	2,87	3,11	3,21	7,76	8,11	9,06	9,55	8,62

Для керамического состояния ввиду сосуществования различных кристаллических форм структура Nb_2O_5 полностью (с определением координат атомов) не может быть описана дифракционными методами анализа. Расчеты динамики решетки для точной интерпретации колебательного спектра реальных образцов Nb_2O_5 также практически невозможны [14-17]. Однако некоторые выводы о результатах воздействия КСП на Nb_2O_5 можно сделать и на основании исследований керамических образцов. На рис. 4 представлены спектры КРС образцов керамического пентаоксида ниобия, подвергшихся воздействию КСП. Линии с частотами 55 и 118 см⁻¹ отвечают соответственно полносимметричным либрациям октаэдров и тетраэдров как целого. В области 150-400 см⁻¹ расположены линии, соответствующие колебаниям катионов, расположенных в октаэдрах и тетраэдрах [15-19]. При этом линии в области 1000 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям Nb-O [18-21]. С увеличением интенсивности воздействия КСП на керамический Nb_2O_5 относительная интенсивность линии с частотой 1002 см⁻¹, соответствующей колебаниям Nb-O, возрастает. Воздействие КСП приводит к разрыву связей Nb-O-Nb в цепях тетраэдров и октаэдров и к образованию концевых связей Nb-O. Структура Nb_2O_5 становится частично островной структурой. Доля изолированных полиэдров возрастает с возрастанием интенсивности воздействия КСП.

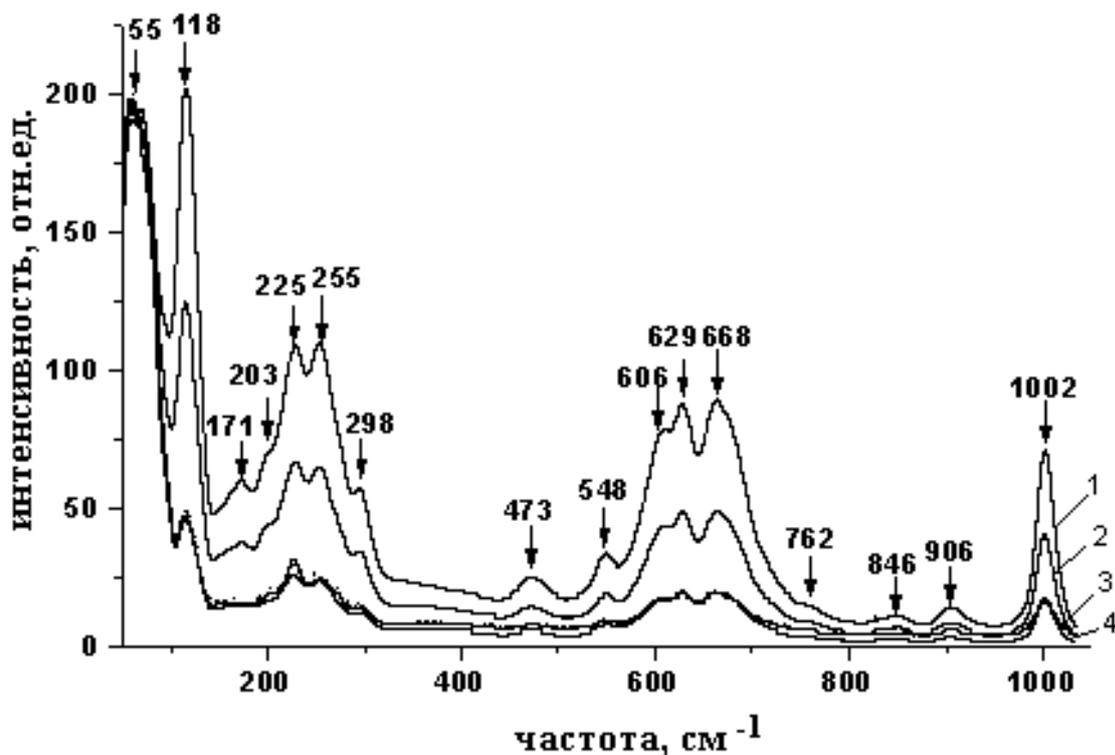


Рис. 4. Спектры КРС Nb_2O_5 , полученного по обычной керамической технологии и подвергнутого воздействию КСП:

1. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} = 1$;
2. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} \sim 0,5$;
3. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} \sim 0,25$;
4. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} = 0$

Работа поддержана грантом НШ 6722.2010.3.

Библиографический список:

1. **Андреевский, Р.А.** Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений / Р.А. Андреевский // Успехи химии. – 1994. – № 5. – С. 431-448.
2. **Жижин, Г.Н.** Оптические колебательные спектры кристаллов / Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
3. **Palatnikov, M.** Formation of fractal micro- and nano-structures in ceramic tantalum pentoxide under concentrated flux of light and their effect on thermal expansion / M. Palatnikov, O. Shcherbina, A. Frolov et al. // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – V. 108. – № 1. – P. 89-97.
4. **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. – Вып. 2. – С. 79-83.
5. **Регель, В.Р.** Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Р. Регель, А.И. Слущер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
6. **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 et al // Journal of Material Research. – 1997. – V.12. – №11. – P. 3109-3114.

7. **Усеинов С.С.** Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С.С. Усеинов, В.В. Соловьев, К.В. Гоголинский и др. // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. – 2010. – № 2 (20). – С. 30-35.

8. **Колесников, Ю.В.** Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.

9. **Oliver, W.C.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – V. 7. – P. 1564-1583.

10. **Андриевский, Р.А.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. – Челябинск: Metallurgy, 1989. – 368 с.

11. **Приходько, В.М.** Металлофизические основы разработок упрочняющих технологий / В.М. Приходько, Л.Г. Петрова, О.В. Чудина. – М: Машиностроение, 2003. – 380 с.

12. **Gong, J.** Statistical analysis of fracture toughness of soda-lime glass determined by indentation / J. Gong, Y. Chen, C. Li // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – V. 279. – P. 219-223.

13. **Вильк, Ю.Н.** Физико-механические свойства монокристаллов тугоплавких веществ в микрообъемах / Ю.Н. Вильк, В.Ф. Бердников, Ф.Ю. Соломкин // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. – 1985. – № 6. – С. 528-535.

14. **Файрбротер, Ф.** Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. – М.: Химия, 1972. – 276 с.

15. **McConnell, A.A.** Raman spectra of niobium oxides / A.A. McConnell, J.S. Anderson, N.R. Rao // Spectrochimica Acta. – 1976. – V. 32A. – № 5. – P. 1067-1076.

16. **Balachandran, U.** Raman spectrum of the high temperature form of Nb₂O₅ / U. Balachandran, N.G. Eror // Journal of Materials Science Letters. – 1982. – V. 1. – P. 374-376.

17. **Dobal, P.S.** Micro-Raman scattering in Nb₂O₅-TiO₂ ceramics / P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – V. 33. – P. 121-124.

18. **Сидоров, Н.В.** Проявление фазового перехода сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик в Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,4}Nb_{0,6}O₃ в спектрах комбинационного рассеяния света / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Голубятник и др. // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97. – № 3. – С. 412-418.

19. **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.

20. **Накамото, К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

21. **Сидоров, Н.В.** Структурное упорядочение и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах оксофторниобатов аммония, калия и рубидия M₅Nb₃OF₁₈ (M=NH₄, K, Rb) / Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – №2. – С. 135-151.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ СОЛЕЙ, ВВЕДЕННЫХ В ПОРИСТЫЕ ТЕЛА, ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

М.П. Патапович, Х.Н. Чинь, Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин
Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
zajogin_an@mail.ru

Аннотация: исследована динамика образования ионов кальция при воздействии вдвоенными лазерными импульсами на поверхность и объем пористого тела с растворами солей Ca ($CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$) в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 50-65 мДж и временных интервалах между вдвоенными импульсами 0-12 мкс. Установлено, что величины интенсивностей линии $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) для указанных солей располагаются в соответствии с рядом: фосфат > карбонат > нитрат \geq хлорид.

Ключевые слова: кластеры CaO , импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, многозарядные ионы, вдвоенные лазерные импульсы.

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. В настоящее время разработка и исследование методов создания новых материалов пониженной размерности диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. 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]. 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 вдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов (высокие давления и температура).

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно

одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы [1], направляемой на подложку.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) пористых мишеней, содержащих нано количества соединений металлов, непосредственно в воздухе.

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). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС - линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей *Ca* ($CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$) в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 50-65 мДж и временных интервалах между сдвоенными импульсами 0-12 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов сплавов и солей металлов нами выбраны беззольные фильтры (синяя лента) - диаметр пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8x8 мм² наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей кальция.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл исследуемого раствора Ca с концентрацией $10^{-1}\%$. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации $10^{-1}\%$ приходится $3 \cdot 10^{-9}$ г исследуемого химического элемента. На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности ионной линии $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) в спектрах хлорида кальция от интервала между импульсами и энергии импульсов.

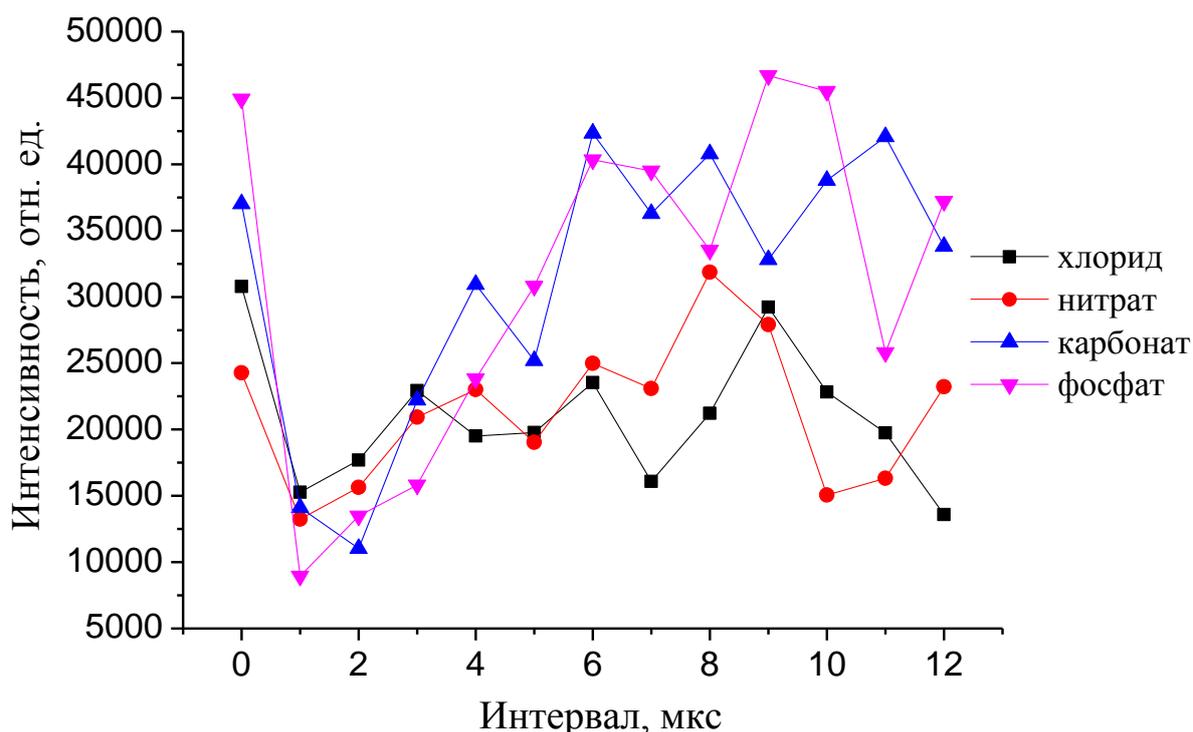


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии кальция $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) в спектрах от интервала между импульсами и различных энергий их

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, наиболее интенсивной линией наблюдается при возбуждении сухих растворов хлорида кальция при энергии импульсов 57 мДж. При увеличении энергии интенсивность несколько падает, из-за увеличивающейся экранировки лазерного излучения приповерхностной лазерной плазмой.

Для оценки влияния физико-химических свойств солей кальция на процессы поступления атомов в приповерхностную лазерную плазму и формирование оксидов проведены исследования при определенной выше энергии импульсов (57 мДж) и различных интервалах между импульсами. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Из сравнения приведенных кривых видно, что величины интенсивностей линии для указанных солей располагаются в соответствии

с рядом: фосфат > карбонат > нитрат \geq хлорид. Здесь следует отметить, что для классических методов возбуждения спектров, таких как электрическая дуга [3] и индуктивно-связанная плазма [4] величина аналитического сигнала увеличивается в соответствии с обратным порядком: хлорид > нитрат > сульфат. Этот эффект объясняется влиянием физико-химических свойств соответствующих солей на процессы, происходящие в источниках возбуждения. Так хлориды в большинстве случаев образуют легко испаряющиеся соли, быстро поступающие при нагревании в источник возбуждения, поэтому его соли часто используют и в качестве носителя [3], для повышения чувствительности в данных видах анализа.

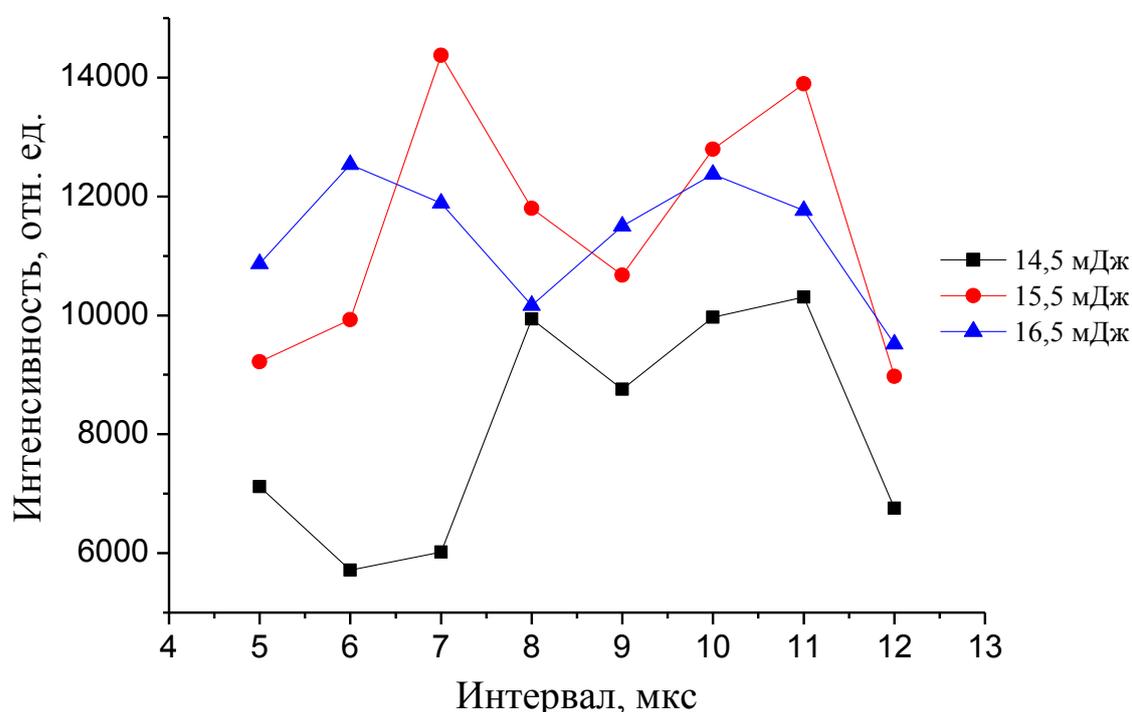


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионной линии кальция Ca II ($\lambda = 393,367$ нм) в спектрах солей кальция от интервала между импульсами

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Все эти процессы могут проходить в объеме пористой мишени с ограниченной миграцией оксидов кальция и высокой подвижностью газовых компонентов, в частности хлоридов кальция. Все указанные процессы влияют на время пребывания атомов кальция в объеме плазмы, определяющей интенсивность линий.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и

испарения аэрозолей, давления ударной волны, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5} – 10^{-8} с). Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и в пористом теле.

Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной плазме характеризуется чрезвычайно высокими скоростями охлаждения высокотемпературного состояния реакционной системы; она существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения ультрадисперсных порошков. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей металла, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность развития методов получения нанокластеров металлов малых размеров. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и размерами кластеров оксидов металла. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и нанопорошков композиционного состава.

Библиографический список:

1. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
2. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ. (Физические принципы) / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
3. **Зайдель, А.Н.** Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов / А.Н. Зайдель, Н.И. Калигиевский, Л.В. Липис, М.П. Чайка. – Л.-М.: ГИФМЛ, 1960. – 506 с.
4. **Кузяков, Ю.Я.** Методы спектрального анализа / Ю.Я. Кузяков, К.А. Семенов, Н.Б. Зоров. – М.: Издательство МГУ, 1990. – 214 с.

УДК 636.7: 539.196

О ДВУХ УПРАВЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРАХ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ЦЕНТРОВ И ИХ СМЫСЛЕ

Г.Г. Петрик

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН
368030, Махачкала, пр. Шамиля, 39 а
galina_petrik@mail.ru*

Аннотация: Продолжено исследование термического уравнения состояния, полученного автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. Выявлена и обсуждается связь двух управляющих параметров модели: ранее найденного параметра χ термодинамического уровня и нового параметра θ молекулярного уровня. Оба параметра определяются соотношением сил межмолекулярного взаимодействия – притяжения и отталкивания.

Ключевые слова: модели, взаимодействующие точечные центры, уравнение состояния, управляющие параметры, однопараметрическое семейство уравнений состояния, межмолекулярное взаимодействие.

Объектом нашего исследования являются простые по форме термические уравнения состояния (УС), под которыми подразумеваются модели свойств «веществ», образованных различными модельными объектами, заменяющими реальные молекулы. Самыми простыми модельными объектами являются точечный центр (материальная точка) и жесткая сфера (сферическая оболочка). Если на основе модели жестких сфер предложено огромное число УС (ван-дер-ваальсового типа), то для модели точечных центров до последнего времени дело ограничивалось одним УС – идеального газа. Цель наших исследований [1-6] последних лет – получить физически обоснованное УС на основе модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ), исследовать его свойства и связать с результатами, известными для УС ван-дер-ваальсового типа.

Управляющий параметр χ модели ВТЦ

В предыдущем выпуске сборника в [7] приведен вид полученного нами трехпараметрического УС ВТЦ в форме функции $P(V)$, где V - свободный (free) (или доступный для движения центров) объем. Три вклада в давление P – термический, т.е. УС «потенциально» невзаимодействующих ТЦ, и конфигурационные, связанные с учетом отталкивания и притяжения между ТЦ. В связи с громоздкостью полученного выражения используем эквивалентную ему запись в виде (1):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

V – это объем системы, который полностью доступен для ТЦ, когда между ними отсутствует взаимодействие: $V = V_f(no/int)$; $V - b = V_f(rep)$,

$V + c = V_f(attr)$. Все три коэффициента b , c , a УС (1) связаны с силами, действующими между ТЦ. Два из них – интегральные характеристики, равные изменениям доступного для ТЦ объема, вызванным действием сил притяжения и отталкивания соответственно: $c = -\Delta V_f(attr)$, $b = \Delta V_f(rep)$, ($c > 0, b > 0$), появление третьего параметра a (и отличие его от c) вызвано отличием в характере действующих сил (отталкивание – «жесткое», притяжение – «реалистичное»). В первую очередь мы исследовали случай, когда параметры $b, c = const$. С учетом смысла параметров был впервые введен в рассмотрение [8] физически определенный параметр $\chi = c/b\chi$. Очевидно, в его значении проявляется соотношение влияния сил притяжения и отталкивания между ТЦ в отношении доступного для движения объема. После перевода УС к приведенному виду (относительно критических параметров) к параметрам $\beta = \frac{b}{V_c}$, $\alpha = \frac{a}{RT_c V_c}$, $\sigma = \chi\beta$ добавляется четвертый – критический фактор сжимаемости (КФС) $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$. Исследование уравнения (1) двумя способами (с использованием в критической точке условия совпадения корней либо обращения в нуль первой и второй производных давления по объему) приводит к кубическому уравнению для параметра β при заданном χ :

$$\chi^2 \beta^3 + 3\chi\beta^2 + 3\beta - 1 = 0. \quad (2)$$

Найдя из (2) значение β , можно рассчитать Z_c и параметры σ и α :

$$Z_c = \frac{1}{\beta(2 + \chi\beta)^3}, \quad \sigma = \chi\beta, \quad \alpha = \frac{1}{\beta^2(2 + \chi\beta)^3}. \quad (3)$$

Отсюда следовало [8], что значения всех приведенных параметров модели определяются единственно значением χ . В частном рассматриваемом случае, когда $\chi = const$, кубическое уравнение (2) может быть решено аналитически. Выражения для всех параметров УС в виде явных функций от χ были получены нами недавно:

$$\beta = \frac{1}{\chi} \left(\sqrt[3]{(1 + \chi)} - 1 \right), \quad \alpha = \frac{\chi^2}{\left(\sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1} \left(\sqrt[3]{\chi + 1} - 1 \right) \right)},$$

$$\sigma = \left(\sqrt[3]{(1 + \chi)} - 1 \right), \quad Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1}}. \quad (4)$$

(Формулы применимы, когда $\chi \neq 0$. Случай $\chi = 0$ рассматривается отдельно, и, как показано, формирует УС Ван-дер-Ваальса).

Полученный результат превращает трехпараметрическое УС ВТЦ в однопараметрическое семейство УС. На этом основании параметр χ был назван управляющим параметром модели.

Управляющий параметр θ молекулярного уровня модели

Введем обозначение θ для выражения, которое входит во все четыре формулы (4) для параметров УС ВТЦ и связывает его с параметром χ :

$$\sqrt[3]{1+\chi} = \theta, \quad \theta^3 = 1+\chi. \quad (5)$$

Используя выражение (3) для КФС и имеющее место уравнение связи для трех параметров $\alpha\beta = Z_c$, получим выражения для параметров УС ВТЦ в виде функций новой переменной θ :

$$\sigma = \varrho - 1, \quad \beta = \frac{1}{1+\theta+\theta^2}, \quad \alpha = \frac{(1+\theta+\theta^2)^2}{(1+\theta)^3}, \quad Z_c = \frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^3}. \quad (6)$$

В таком виде выражения для параметров УС выглядят более просто и даже более «элегантно». Из (6) также следует, что новый параметр вполне естественно оказывается управляющим для модели ВТЦ.

На рис.1 представлены результаты расчетов по формулам (6). Из (6) следует, что $\theta \geq 1$ (этого требует условие c (или σ) > 0).

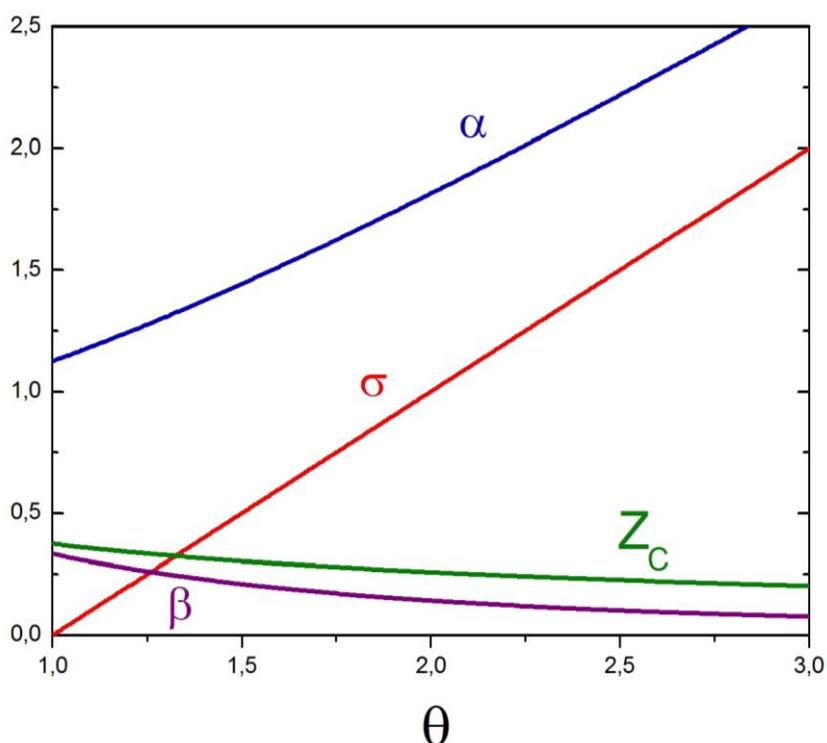


Рис.1 Вид зависимости параметров УС ВТЦ от управляющего параметра θ

В Таблице 1 приведены результаты расчетов значений параметров УС ВТЦ для некоторых значений параметра θ .

Таблица 1. Результаты расчетов значений параметров УС ВТЦ для некоторых значений параметра θ

θ	1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,2
Z_c	0,375	0,342	0,328	0,304	0,2936	0,2840	0,275	0,267	0,2592	0,245
σ	0	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2
β	1/3	0,275	0,2506	0,2105	0,1938	0,1789	0,1655	0,1536	0,1428	0,1244
χ	0	0,727	1,197	2,375	3,096	3,912	4,834	5,86	7,00	9,65
θ^3	1	1,728	2,197	3,375	4,096	4,912	5,834	6,86	8,00	10,65

О физическом смысле управляющего параметра θ

Полученный результат заставляет задуматься над вопросом о смысле нового управляющего параметра θ . (Впервые мы попытались ответить на этот вопрос в [9], но считать его решенным было нельзя).

Попытаемся решить возникшую задачу. Термодинамическое состояние моделируемой системы характеризуется температурой, объемом и давлением. Для каждого состояния объем V можно представить в виде суммы свободного (или доступного) V_f и запрещенного (или исключенного) V_{ex} : $V = V_f + V_{ex}$. Т.к. для каждого состояния $V = const$, имеем: $\Delta V = 0$, откуда следует $\Delta V_f = -\Delta V_{ex}$. Поскольку в данной модели мы рассматриваем проявление притяжения и отталкивания независимо, то такие же соотношения должны иметь место и для отдельных вкладов: $\Delta V_f(attr) = -\Delta V_{ex}(attr)$, $\Delta V_f(rep) = -\Delta V_{ex}(rep)$. Для нас важно, что по абсолютной величине они равны. Следовательно, мы можем пользоваться в своих рассуждениях представлением о свободном либо исключенном объеме, имея в виду эту связь двух величин. К чему обсуждать возможность такого перехода? В УС ВТЦ (1) зафиксирована функциональная зависимость давления P от свободного (для одного моля) объема V_f . Значение управляющего параметра χ модели определяется изменениями доступного объема, вызванными проявлением сил притяжения и отталкивания. Необходимо решить вопрос о том, как оценить эти изменения. Вопрос о форме свободного объема слишком сложен. В то же время для модели ВТЦ и сферических оболочек (в рассматриваемом приближении касающихся сфер) исключенный объем можно связать с объемом индивидуальных, приходящихся на один модельный объект эффективных собственных (или запрещенных, исключенных) сферических объемов.

Вернемся к полученному нами УС ВТЦ (1). Рассмотрим его как уравнение, которое описывает результат определенного процесса. Вначале мы имеем дело с системой невзаимодействующих ТЦ, состояние которой описывает УС ИГ: $P = RT/V$. При этом ТЦ не имеют никаких геометрических характеристик. Затем между ТЦ системы «включается»

(начинает проявляться) отталкивание. Это ведет к тому, что у ТЦ проявляется некий эффективный собственный объем (ЭСО) (равный исключенному объему или связанный с ним по какому-то правилу). Обозначим последнюю величину ΔV_{ex} , вызванную только отталкиванием, как b^{et} («эталон»). УС такой системы есть

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb^{et}}{V(V - b^{et})}.$$

Теперь «включим» притяжение между центрами. Его действие сведется к уменьшению расстояний между центрами и, следовательно, к уменьшению исключенного объема на некоторую величину $\Delta V_{ex}(attr)$. Тогда, входящий в конечное УС ВТЦ параметр b имеет некое эффективное значение b^{eff} , которое получено в результате следующей операции $b^{eff} = b^{et} - \Delta V_{ex}(attr)$. Отсюда следует:

$$b^{et} = b^{eff} + \Delta V_{ex}(attr). \quad (7)$$

Соответствующее УС ВТЦ имеет вид:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb^{eff}}{V(V - b^{eff})} - \frac{a}{V(V + c)}.$$

Имея в виду установленный смысл параметров и приведенные выше рассуждения о связи свободного и исключенного объемов, преобразуем выражение для введенного параметра $\theta = \sqrt[3]{1 + \chi}$:

$$1 + \chi = 1 + \frac{c}{b^{eff}} = 1 + \left| \frac{\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)} \right| = 1 + \left| \frac{\Delta V_{ex}(attr)}{\Delta V_{ex}(rep)} \right| = \frac{|\Delta V_{ex}(rep)| + |\Delta V_{ex}(attr)|}{|\Delta V_{ex}(rep)|} = \frac{b^{et}}{b^{eff}}. \quad (8)$$

Очевидно, в рассматриваемой модели оба параметра рассчитываются по одинаковой формуле, т.к. оба (в приближении среднего поля) представляют объемы, одинаковым образом связанные со сферическим ЭСО одного модельного объекта (d - диаметр объекта):

$$b^{et} = N_{AV} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d^{et}}{2} \right)^3, \quad b^{eff} = N_{AV} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d^{eff}}{2} \right)^3.$$

(В оба параметра в качестве сомножителя в рассматриваемом приближении входит число Авогадро N_{AV} , т.к. мы имеем дело с молярными объемами. Можно допустить, что в обе формулы входит еще какой-то множитель, допустим, это четверка, как у Ван-дер-Ваальса. Поскольку важно только отношение параметров, это не имеет значения).

Тогда из (8) следует важный вывод, что новый параметр θ имеет вполне определенный физический смысл

$$\theta = (1 + \chi)^{1/3} = \frac{d^{et}}{d^{eff}}.$$

Управляющий параметр θ определяется сравнением диаметров двух сфер, в значении которых проявляются действующие между объектами

силы: одна из них - с эффективным собственным объемом, который проявляет ТЦ, когда в системе не учитывается (или не проявляется) притяжение и вторая сфера – с результирующим ЭСО, который проявляется в результате действия обеих сил – и отталкивания и притяжения. Чем сильнее проявляют себя силы притяжения, тем меньше значение $b^{eff}(d_{eff})$ (согласно (7)), и, следовательно, тем больше значение θ .

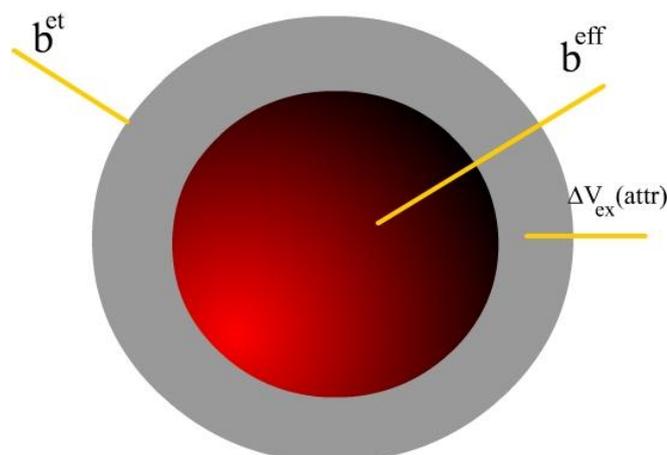


Рис. 2. Схематичное представление соотношения между параметрами модели, определяющими значение управляющего параметра θ молекулярного уровня

Полученные нами предварительные результаты позволяют назвать параметр θ молекулярным управляющим параметром и заставляют продолжить исследования модели взаимодействующих точечных центров.

О включении в модель УС Ван-дер-ваальсового типа

Приведенные результаты демонстрируют, что УС, полученное на основе простой модели ВТЦ, оказывается достаточно гибким само по себе.

Однако возможности модели усиливаются тем, что в ее рамки вписываются многие УС Ван-дер-ваальсового типа. Особенно легко это происходит для большой группы УС, в которых первый вклад имеет вид

$\frac{RT}{(V-b)}$. Это просто показать, если учесть, что $\frac{RT}{(V-b)} = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)}$. При

этом обязательно иметь в виду, что такой, на первый взгляд, формальной математической операции, отвечает переход к другой физической модели – от жестких сфер (с неясными значениями параметров УС) к точечным взаимодействующим центрам, где у всех параметров УС есть смысл.

В конечном счете, это приводит к рассмотрению указанных УС ван-дер-ваальсового типа как УС одного – однопараметрического – семейства. Положение УС в семействе определяется единственно значением управляющего параметра χ , т.е. тем, как соотносятся проявления сил

притяжения и отталкивания в отношении доступного объема. В свою очередь, как показано в этой работе, параметр χ определен значением параметра θ молекулярного уровня. В связи с этим на наш взгляд именно на проблему адекватного моделирования межмолекулярного взаимодействия должно быть обращено сейчас пристальное внимание.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 09-08-96521).

Библиографический список:

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **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.
5. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 3. Поиски оптимальной формы отталкивательного вклада / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3. – С. 84-97.
6. **Петрик, Г.Г.** Кривая Бойля – Бачинского и ее параметры в модели взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 1. – С. 87-98.
7. **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 государственной университет, 2010. – Вып. 2. – С. 112-118.
8. **Петрик, Г.Г.** Об уравнении состояния на основе молекулярной модели, более общей, чем модель Ван-дер-Ваальса. Управляющий параметр / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»: сб. трудов межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2007. – С. 226-229.
9. **Петрик, Г.Г.** Об аналитических возможностях простой модели. Два управляющих параметра – термодинамический и молекулярный / Г.Г. Петрик // «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»: сб. трудов межд. конф. – Махачкала: Институт физики ДНЦ РАН, ДГУ, 2009. – С. 224-227.

УДК 541.183.23.001.24+546.59-128.4+547[21+31+538.7]

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В НАНОКЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Д.А. Пичугина, Д.Ф. Мухамедзянова, С.Н. Ланин
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
daria@phys.chem.msu.ru

Аннотация: Статья содержит результаты систематического квантово-химического исследования адсорбции и активации углеводородов различного строения на кластерах золота, изучения природы активных центров и влияния строения и зарядового состояния кластера на его реакционную способность. Установлено, что наличие центров $Au^{\delta+}$ приводит к увеличению энергии связи в $C_xH_y - Au_n$ и снижает энергию активации в аллильной изомеризации аллилбензола, катализируемой Au_n .

Ключевые слова: кластеры золота, метод функционала плотности, катализ, адсорбция, углеводороды, аллилбензол, изомеризация.

Наночастицы благородных металлов, в том числе золото, являются активными катализаторами во многих промышленно-важных реакциях [1]. Ввиду наличия наноструктурированных металлических частиц в подобных системах наблюдается зависимость свойств катализатора от размера частицы. Так, активность наночастиц золота, нанесенных на оксид алюминия, в реакции окисления СО максимальна при размере частиц 3 нм. В этих системах ярко проявляются также эффекты синергизма – резкого увеличения активности катализатора при введении в его состав другого металла, например никеля или палладия [2,3]. Наряду с традиционными физико-химическими методами исследования поверхности, которые эффективно применяются для объяснения наблюдаемых эффектов (методы спектроскопии, микроскопии, рентгеновской дифракции) в последнее время стали широко применяться теоретические подходы, базирующиеся в первую очередь на современных квантово-химических методах.

Цель применения теоретических подходов состоит в изучении природы активных центров наноструктурированных катализаторов, установлении причины их появления. Происхождение таких центров возможно связано с созданием локальных зарядов на частице, наличием атомов на поверхности с низким координационным числом, нельзя исключить и роль носителя в процессе формирования активного центра. Применение *ab initio* методов к моделированию каталитических реакций сдерживается сложностью изучаемого объекта. Известно, что реальная поверхность нанокompозита имеет неоднородное строение. Возможное решение заключается в рассмотрении структуры кластера металла, иммобилизованного на носитель. Затем, с учетом влияния носителя на структуру и заряд кластера, можно перейти к моделированию

каталитических процессов, на первой стадии которых происходит адсорбция молекулы на изолированном кластере (кластерный подход) (рис. 1) [4].

Кластерный подход основан на расчете структуры изолированного кластера в газовой фазе современными методами квантовой химии. Основными аспектами при этом являются: выбор метода расчета и модели кластера. С точки зрения квантовой химии, расчет структуры кластеров золота является трудоемкой и не простой задачей ввиду наличия большого числа электронов и проявления релятивистских эффектов [5]. В качестве модели частицы могут выступать кластеры, содержащие различное число атомов и обладающие плоской или объемной структурой (рис. 1). Взаимодействие кластера с носителем может изменить первоначально плоскую форму, а также повлиять на распределение электронной плотности. В этой связи в качестве моделей наночастиц золота можно рассматривать заряженные кластеры, в первую очередь катионные Au_n^+ .

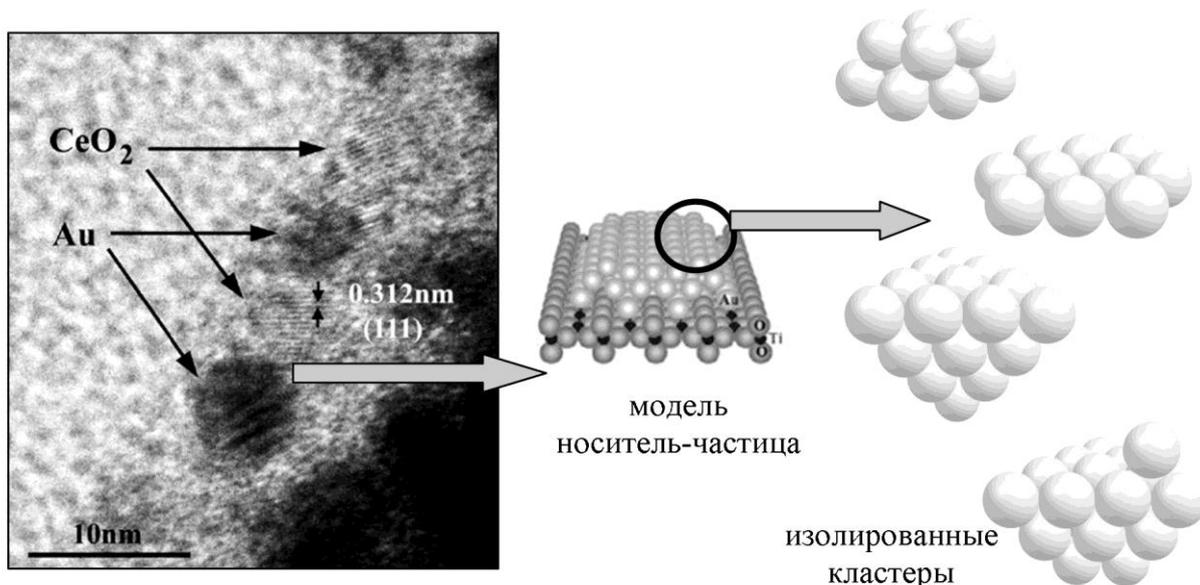


Рис. 1. Кластерный подход: от поверхности наноконкомпозита к изолированным кластерам. Оптимизированные структуры кластеров золота: объемный и плоский кластеры Au_{10} , тетраэдрический и дефектный кластеры Au_{20}

В настоящее время расчет геометрии и энергии золотосодержащих систем, содержащих более 8 атомов, за приемлемое время возможно лишь методом функционала плотности. При использовании того или иного приближения для обменно-корреляционного функционала расчет энергии основного состояния системы сводится к решению уравнений самосогласованного поля Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a^K \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r_i) - \varepsilon_{i\sigma} \right) \varphi_i(r) = 0, \quad (1)$$

где $\rho(r')$ – электронная плотность в точке r' , $\sum_a^k \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$ – описывает электростатический потенциал ядер, φ_i и ε_i – волновые функции и энергии одноэлектронных состояний, v_{xc} – обменно-корреляционный потенциал [6]. Одним из наиболее применяемых функционалов является функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhow) [7]. Учет релятивистских эффектов золота возможен в скалярно-релятивистском DFT в двухкомпонентном приближении с модифицированным гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта [8]. Все расчеты, представленные в статье, осуществлялись этим методом в квантово-химической программе Природа [9]. Расчет зарядов на атомах был проведен по схеме Хиршфельда. Тип стационарных точек ППЭ определяли из анализа матриц Гессе при аналитическом вычислении вторых производных. Энергия адсорбции E_{ad} углеводорода C_xH_y на кластере золота состава Au_n рассчитывалась по формуле:

$$E_{ad} = E(Au_n) + E(C_xH_y) - E(Au_nC_xH_y), \quad (2)$$

где $E(Au_nC_xH_y)$ – значение энергии оптимизированного комплекса Au_n –углеводород, $E(Au_n)$ и $E(C_xH_y)$ – энергии оптимизированного изолированного кластера и углеводорода соответственно.

Было проведено квантово-химическое моделирование адсорбции различных по составу и строению предельных и непредельных углеводородов на наночастицах золота. В качестве моделей были рассмотрены плоский и объемный кластер Au_{10} с общим зарядом 0 и +1. Взаимодействие этих кластеров рассматривалось с алифатическими C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_{10} , C_6H_{12} , C_6H_{14} и ароматическими $C_6H_5CH_2CH_3$, $C_6H_5CHCH_2$, C_6H_5CCN углеводородами. Были рассмотрены все возможные способы координации углеводорода относительно различных атомов в кластере.

На рис. 2 приведены рассчитанные значения энергий адсорбции углеводорода на кластерах, различающихся строением и зарядом. Видно, что наименьшие значения E_{ad} получены для алканов и наиболее легких углеводородов. Полученные значения сопоставлены с теплотами адсорбции, полученных газо-хроматографическим методом [10]. Примечательно, что увеличение степени связывания углеводорода с кластером при переходе от гексена к гексину, наблюдаемое в эксперименте, происходит только для объемного Au_{10}^+ . Возможно, подобные частицы на поверхности и являются активными центрами при активации углеводородов.

Влияние состава кластера на энергию его связи с углеводородом было рассмотрено на примере аллилбензола. По данным расчета E_{ad}

аллилбензола уменьшается от 80 до 62 кДж/моль при переходе от Au₁₀ к Au₂₀, при наличии дефекта на поверхности и заряда энергия связи увеличивается в несколько раз (для Au₂₁⁺ составляет 162 кДж/моль). Анализ молекулярных орбиталей кластера Au₂₁⁺ показал, что наиболее активен в адсорбции атом, моделирующий дефект поверхности, на котором, по данным расчета, сосредоточен максимальный положительный заряд.

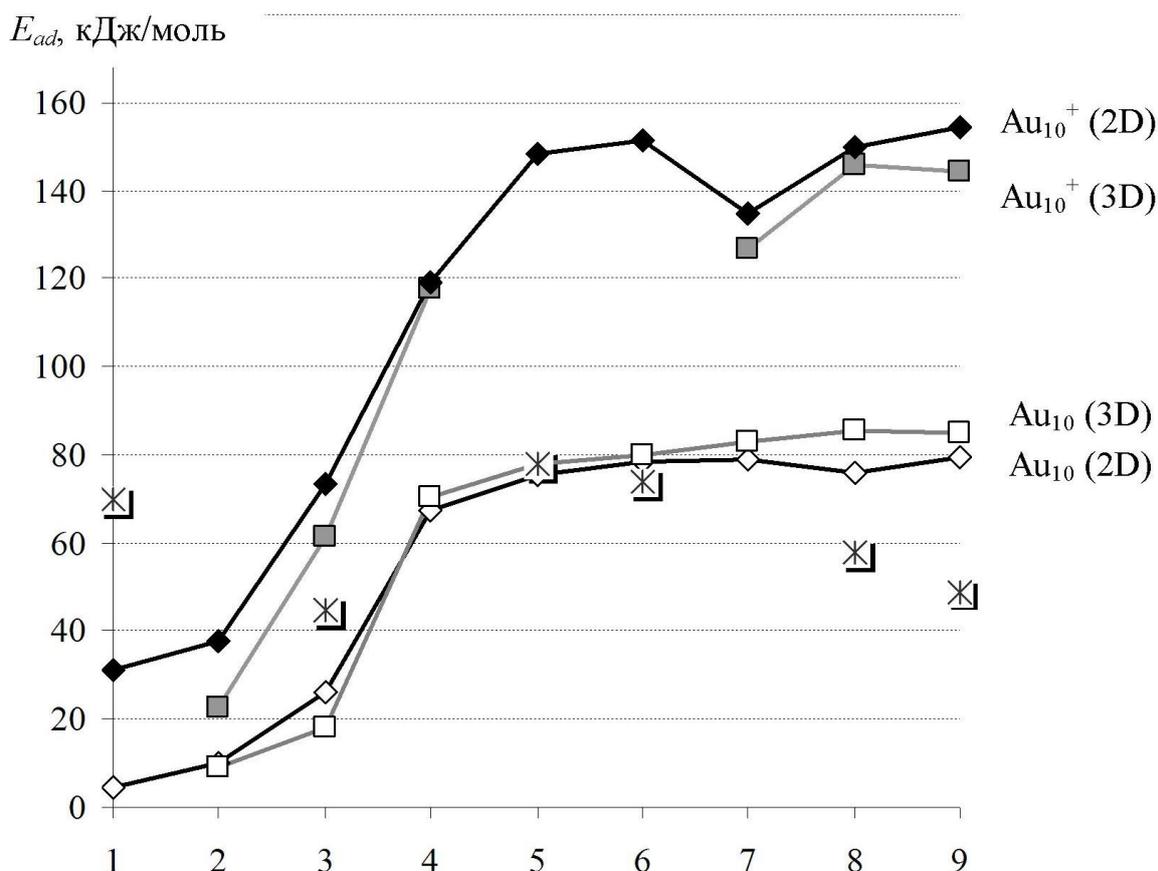


Рис. 2. Рассчитанная и экспериментальная ([10]) энергии адсорбции углеводородов на плоском или объемном кластерах Au₁₀ и Au₁₀⁺. Цифрами обозначены углеводороды: C₆H₅C₂H₅ (1), C₂H₆ (2), C₆H₁₄ (3), C₂H₂ (4), C₆H₅C₂H (5), C₆H₅C₂H₃ (6), C₂H₄ (7), C₆H₁₀ (8), C₆H₁₂ (9)

Одной из малоизученных реакций, катализируемых наночастицами золота, является изомеризация аллилбензола в цис- и транс-β-метилстирол. Миграция водорода в непредельном углеводороде,



согласно классификации Вудворда – Гоффмана, представляет собой [1,3]-сигматропный сдвиг. Несмотря на то, что образование продукта

изомеризации в большинстве случаев выгодно с точки зрения термодинамики, самопроизвольно реакция не проходит ввиду высоких энергетических барьеров. Было проведено изучение механизма миграции двойной связи аллилбензола на примере различных моделей золотых частиц (Au , Au^- , Au^+ , Au_4 , Au_3Ni). Установлено, что в большинстве рассмотренных случаев интермедиатами реакции являются золото-гидридные комплексы [11]. Рассчитанные E_{ad} аллилбензола с атомами и кластерами золота, а также энергии активации лимитирующих стадий приведены в Таблице 1. Наибольшее значение E_{ad} характерно для положительно заряженного атома. Значительное снижение энергии активации лимитирующей стадии наблюдается для Au^+ и кластера Au_3Ni . Расчет зарядов на атомах в биметаллическом кластере Au_3Ni показал, что введение второго металла вызывает перераспределение электронной плотности внутри кластера и создает активные центры как положительные, так и отрицательные.

Таблица 1. Снижение энергии активации (E_a) и изменение энергии связи (E_{ad}) в аллильной изомеризации аллилбензола в присутствии Au_n^q ($n=1,4; q=-1,0,+1$) и Au_3Ni

Характеристика реакции	-	Au^-	Au	Au^+	Au_4	Au_3Ni
E_{ad} , кДж/моль	-	43	59	308	138	17
E_a , кДж/моль	250	145	108	92	136	94

Проведенные экспериментальные каталитические исследования [11] показали, что введение никеля на стадии формирования наночастиц приводит к росту активности нанокластеров золота в изомеризации аллилбензола, при этом сам никель не обладает в условиях эксперимента измеримой активностью. Дальнейшее изучение $Au-Ni$ нанокластеров позволило установить взаимосвязь между изменением энергии связи $4f_{7/2}$ электронов $Au(E_b)$, степенью окисления золота и ростом каталитической активности нанокластеров золота в реакции.

Таким образом, активными адсорбционными центрами являются наиболее координационно-ненасыщенные атомы золота, расположенные на вершинах и ребрах кластера. Активными центрами в изомеризации аллилбензола являются центры $Au^{\delta+}$. Сопоставление полученных теоретических результатов с данными газохроматографических и каталитических исследований показало, что рассмотренные модельные кластеры адекватно отображают адсорбционные центры реального композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-107.2011.3), РФФИ № 11-01-00280, № 10-03-00999, № 11-03-01011. Расчет выполнен на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

Библиографический список:

1. **Bond, G.C.** Catalysis by gold / G.C. Bond, C.L. Louis, D.T. Thompson. – London: Imperial College Press, 2007. – 366 p.
2. **Николаев, С.А.** Синергизм каталитического действия Au-Ni наноконпозтов в аллильной изомеризации аллибензола / С.А. Николаев, В.В. Смирнов, И.П. Белецкая, А.Ю. Васильков, А.В. Наумкин, Л.А. Тюрина // Российские Нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 9-10. – С. 58-66.
3. **Hashmi, A.** Gold catalysis / A. Hashmi, K. Stephen, G. J. Hutchings // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – V. 45. – P. 7896-7936.
4. **Ланин, С.Н.** Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование / С.Н. Ланин, Д.А. Пичугина, А.Ф. Шестаков, В.В.Смирнов, С.А.Николаев, К.С. Ланина, А.Ю. Васильков, Фам Тиен Зунг, А.В. Белецкая // Журнал физической химии. – 2010. – V. 84. – № 12. – P. 2133-2142.
5. **Pyukko, P.** Theoretical chemistry of gold. III. / P. Pyukko // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – P. 1967-1997.
6. **Цирельсон, В.Г.** Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2010. – 172 с.
7. **Perdew, J.P.** Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3870.
8. **Dyall, K.G.** An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian / K.G. Dyall // Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 100. – P. 2118-2127.
9. **Laikov, D.N.** PRIRODA, Electronic Structure Code. Version 10, 2010.
10. **Пичугина, Д.А.** Адсорбция углеводородов на кластерах Au₁₀: влияние строения и заряда / Д.А. Пичугина, С.Н. Ланин, Н.В. Ковалева, К.С. Ланина, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко // Известия АН, серия химическая. – 2010. – № 11. – С. 1987-1993.
11. **Пичугина, Д.А.** Квантово-химическое моделирование аллильной изомеризации аллилбензола в присутствии атома золота / Д.А. Пичугина, С.А. Николаев, Д.Ф. Мухамедзянова, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 646-653.
12. **Мухамедзянова, Д.Ф.** Квантово-химическое исследование механизма миграции двойной связи аллилбензола на наноразмерном золоте / Д.Ф. Мухамедзянова, Д.А. Пичугина, М.С. Аскерка, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко // Известия АН, серия химическая. – 2011. – № 8. – С. 1521-1531.

УДК 621.785:669.1.08.29

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАПЫЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
СИСТЕМЫ Mo-C-Cu**

Д.А. Романов, Е.А. Будовских, О.В. Олесюк, В.Е. Громов
Сибирский государственный индустриальный университет
65400, Россия, Новокузнецк, ул. Кирова, 42
romanov_da@physics.sibsiu.ru

Аннотация: Методом электровзрывного напыления структурно-свободных меди, молибдена и графита на поверхности медных контактов сформированы микрокристаллические композиционные покрытия, содержащие в матрице псевдосплава *Mo-Cu* синтезированные электроэрозионностойкие карбиды *MoC* и *Mo₂C*. Изучены рельеф поверхности, структура и фазовый состав покрытий. Показано, что с ростом термосилового воздействия на облучаемую поверхность содержание карбидов в покрытии увеличивается.

Ключевые слова: *электрический взрыв, напыление, композиционные покрытия, синтез фаз, карбиды, псевдосплав, фазовый состав, микроструктура.*

Введение

Электровзрывное напыление (ЭВН) покрытий осуществляется продуктами электрического взрыва проводников и частицами порошковых навесок, вводимыми в область взрыва. Метод позволяет формировать покрытия с высокой адгезией с основой и различной структурой. ЭВН без оплавления поверхности основы позволяет получать единичные слои из того или иного вещества, а при многократном напылении единичных слоев разных материалов – композиционные покрытия со слоистой структурой. ЭВН с оплавлением поверхности и перемешиванием наносимых материалов с материалом основы позволяет получать композиционные покрытия с наполненной структурой, когда в матрице одного металла расположены включения других фаз.

В ряде случаев покрытия на поверхности электрических контактов помимо высокой электропроводности должны иметь также высокие твердость и износостойкость. В работах [1–3] показаны возможности ЭВН покрытий систем *Mo-Cu*, *W-Cu* с композиционной наполненной и слоистой структурой, а также покрытий систем *Ti-B-Cu* и *W-C-Cu* с композиционной наполненной структурой. В последнем случае упрочнение поверхности достигается в результате синтеза боридов титана и карбидов вольфрама при взаимодействии в покрытии напыляемых структурно-свободных элементов. Известно, что высокой электроэрозионной стойкостью обладают также материалы системы *Mo-C-Cu* [4]. Цель настоящей работы заключалась в формировании

методом ЭВН покрытий этой системы на контактных поверхностях меди и изучении топографии их поверхности, структуры и фазового состава.

Методика

ЭВН проводили на электровзрывной установке ЭВУ 60/10М, работа которой 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 [5].

Обработке подвергали образцы электротехнической меди М1 с размерами 20×30×2 мм. В отличие от ранее выполненных работ [1–3] в качестве взрывающего проводника использовали композиционный материал для нанесения покрытий в виде двуслойной медной фольги с заключенными в ней навесками порошков молибдена и графита, взятыми в стехиометрическом соотношении для формирования карбида MoC , который обладает высокой твердостью. Масса молибдена, графита и меди составляла 100, 10 и 110 мг соответственно. Измерения проводили с помощью аналитических весов Shimadzu AUX 120.

Использование двуслойной фольги обеспечивало повышение коэффициента использования материала и увеличение содержания синтезируемых фаз в покрытии по сравнению со случаем однослойной фольги.

Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую плотность мощности [5]. В настоящей работе она составляла 5,5, 6,5 и 7,6 ГВт/м² (режимы 1, 2 и 3 соответственно).

Рентгеноструктурные исследования поверхности покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 в железном K_{α} -излучении, измерение нанотвердости – на приборе «Nano Hardness Tester». Сканирующую электронную микроскопию осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50. Перед микроскопическими исследованиями шлифы подвергали химическому травлению раствором следующего состава: $FeCl_3$ – 3 г, HCl – 2,5 мл, C_2H_5OH – 100 мл.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования показали, что фазовый состав покрытий, сформированных во всех режимах напыления, образован карбидами MoC , Mo_2C и структурно-свободными молибденом и медью, образующими псевдосплав (рис. 1). Видно, что с увеличением поглощаемой плотности мощности содержание молибдена в покрытиях уменьшается, а синтезированных карбидов молибдена увеличивается. Это можно связывать с увеличением степени перемешивания взаимодействующих компонентов в покрытии с ростом температуры и давления плазменной струи на облучаемой поверхности [5].

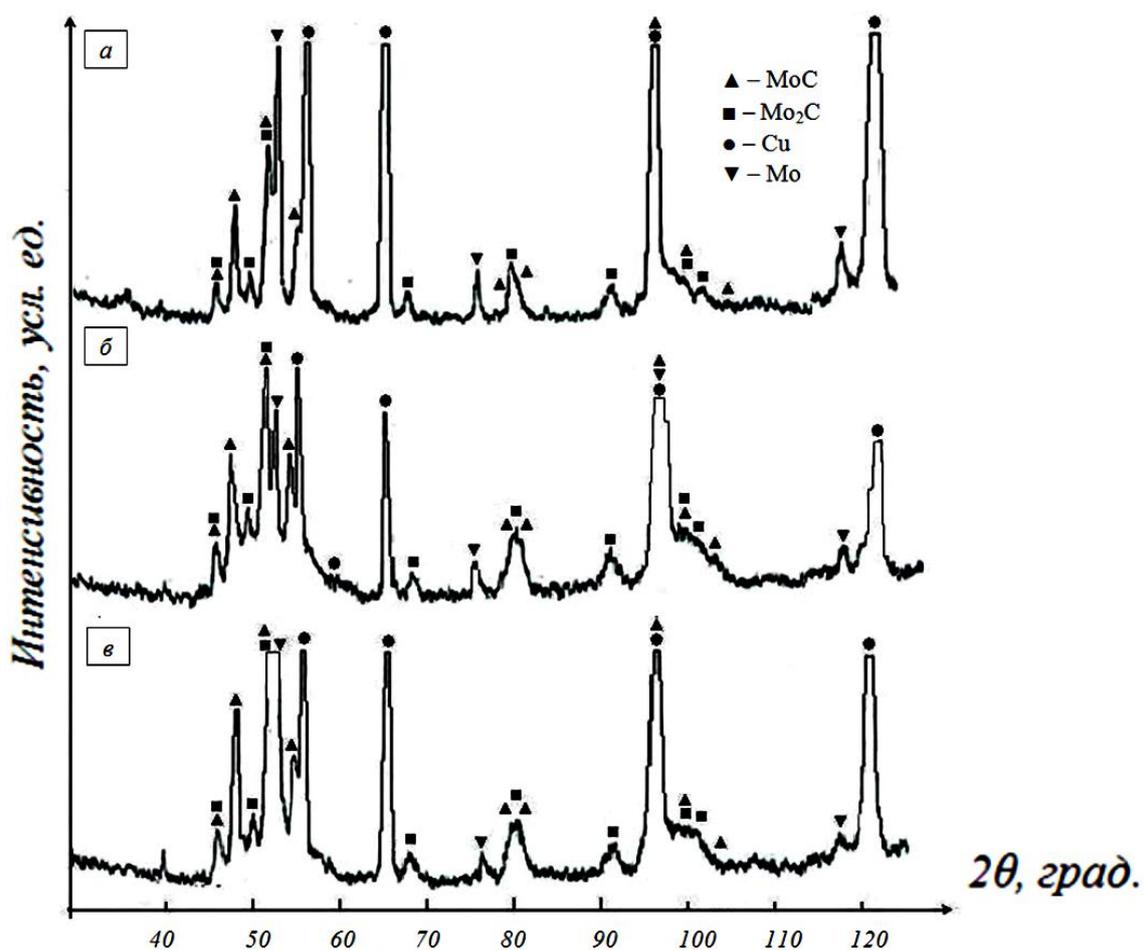


Рис. 1. Участки диффрактограмм поверхности после электровзрывного напыления в режимах 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Сканирующая электронная микроскопия показала (рис. 2), что поверхность покрытия имеет развитый рельеф. При этом на ней выделяются хаотически расположенные сравнительно гладкие области неправильной формы, суммарная площадь которых составляет 25%. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2 в) эти области имеют сложный химический состав: основными элементами

являются медь, молибден и углерод. Области с развитым рельефом образованы частицами глобулярной формы, имеющими размеры в пределах от 0,5 до 10 мкм. Основными элементами в них также являются медь, углерод и молибден (рис. 2 *з*). Сопоставляя рентгеновские спектры, представленные на рис. 2 *в* и 2 *г*, можно отметить, что относительное содержание молибдена и углерода в областях с развитым рельефом выше, чем в областях с гладким рельефом. На основании этого можно считать, что области с гладким рельефом образованы преимущественно конденсированными частицами продуктов взрыва медной фольги, а области с грубым рельефом – продуктами взаимодействия молибдена с углеродом.

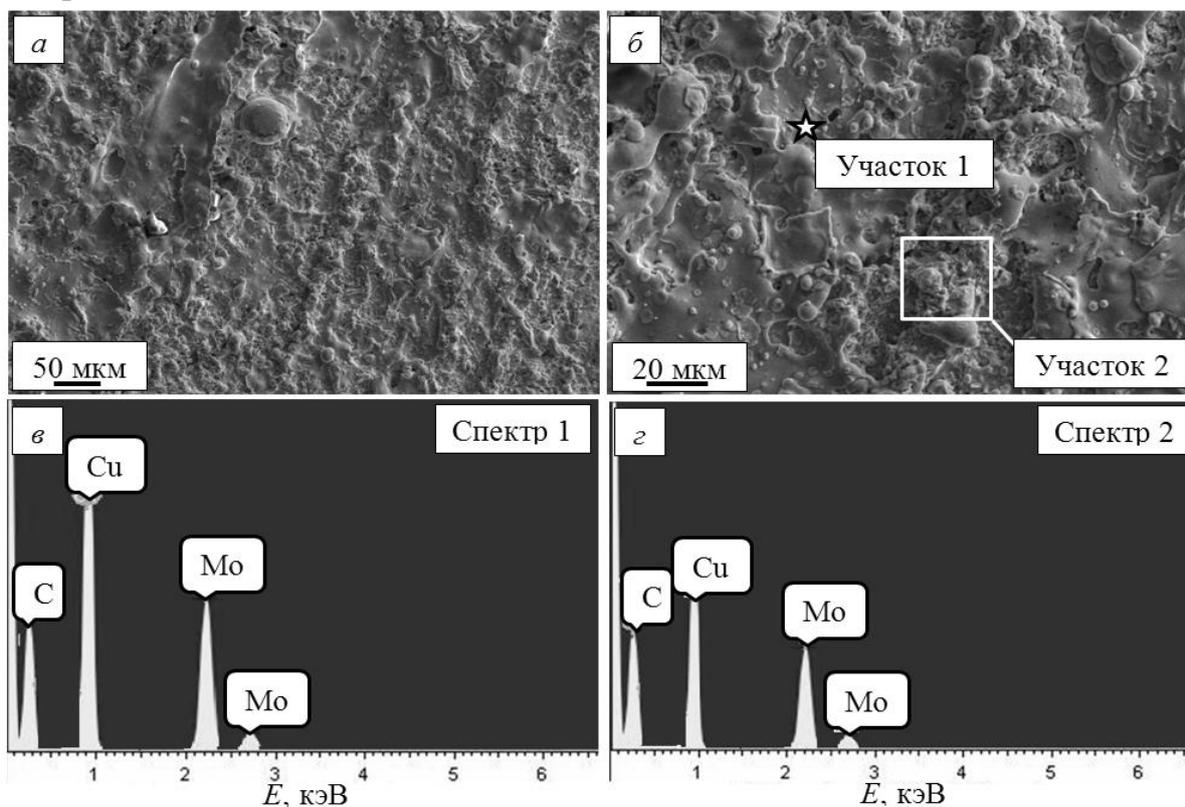


Рис. 2. Характерное изображение поверхности покрытий: *а* – общий вид, *б* – участок, на котором проводили рентгеноспектральный анализ (выделены места набора рентгеновских спектров), *в*, *г* – рентгеновские спектры. Сканирующая электронная микроскопия

Исследования шлифов методом показали, что сформированные покрытия имеют толщину 28...30 мкм и композиционно-наполненную структуру. В медной матрице располагаются включения с размерами порядка 0,1...1,0 мкм (рис. 3 *а*, 3 *б*). На границе покрытия с основой образуется зона взаимного смешивания молибдена, карбидов молибдена и меди. В этой зоне наблюдаются изолированные включения молибдена и карбидов молибдена микронных размеров в медной матрице (рис. 3 *в*). Об образовании карбидов свидетельствуют результаты измерения

нанотвердости. В местах включений она составляет 900...1100 HV , что можно поставить в соответствие карбидам молибдена, в то же время в некоторых областях ее значения достигают 320 HV , что соответствует микротвердости молибдена [6].

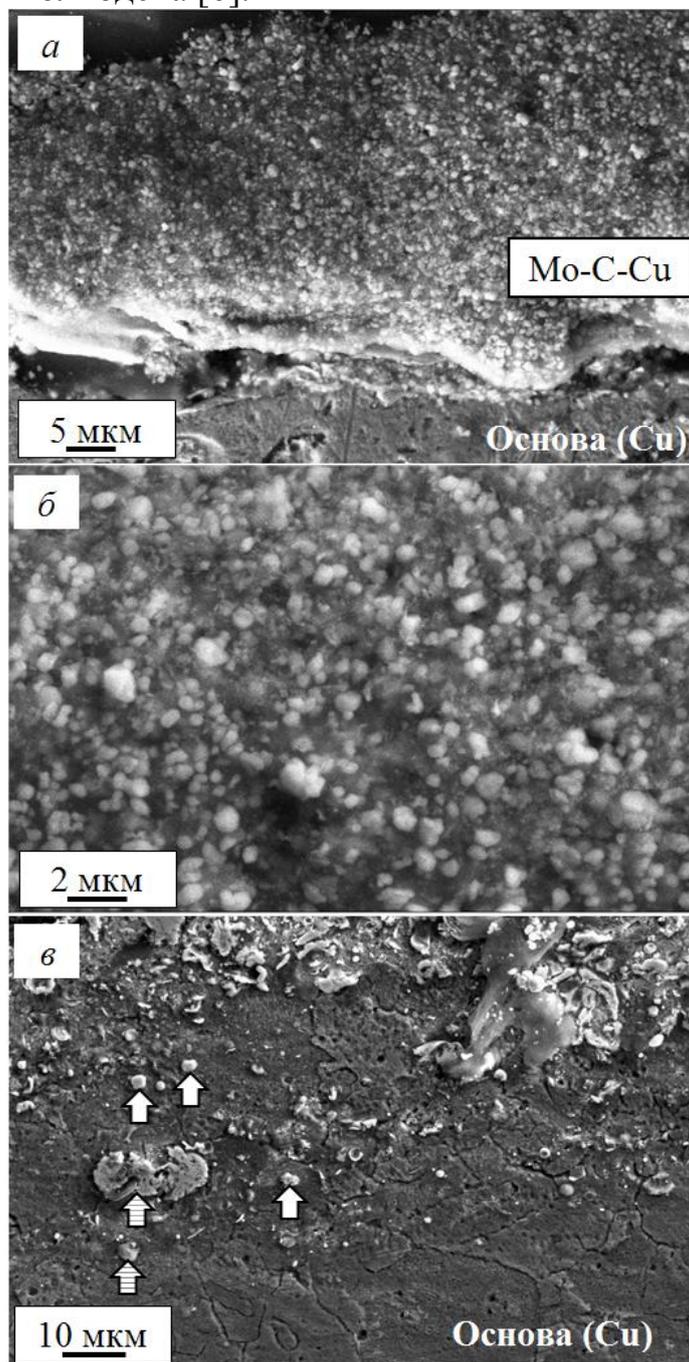


Рис. 3. Структура покрытий, выявляемая на шлифах: *а* – общий вид, прямой шлиф, *б* – мелкодисперсная структура, прямой шлиф; *в* – зона взаимного смешивания компонентов покрытия с материалом основы. Белыми стрелками показаны частицы молибдена, заштрихованными – частицы карбидов (косой шлиф). Сканирующая электронная микроскопия

Отметим, сформированная структура характеризуется отсутствием пор, что является положительной особенностью ЭВН, поскольку наличие пористости покрытий неизбежно ведет к снижению их электропроводности.

Заключение

Таким образом, методом электровзрывного напыления на медной контактной поверхности сформированы композиционные покрытия системы $Mo-C-Si$ толщиной 28...30 мкм, имеющие микрокристаллическую композиционную наполненную структуру. Их фазовый состав образован псевдосплавом молибдена и меди и включениями синтезированных при напылении карбидов MoC и Mo_2C . Увеличение параметров термосилового воздействия на облучаемую поверхность приводит к увеличению содержания карбидов в покрытии. Покрытия характеризуются неоднородным рельефом поверхности, отсутствием пор и металлургической связью с основой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 14.740.11.1154) и грантом РФФИ (проект № 10-07-00172-а).

Библиографический список:

1. Будовских, Е.А. Формирование структурно-фазовых состояний металлов и сплавов при электровзрывном легировании и электронно-пучковой обработке / Е.А. Будовских, Е.С. Ващук, В.Е. Громов и др.; под ред. В.Е. Громова. – Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2011. – 212 с.
2. Жмакин, Ю.Д. Автоматизированная электровзрывная установка для повышения эксплуатационных характеристик материалов // Ю.Д. Жмакин, Д.А. Романов, Е.А. Будовских и др. // Промышленная энергетика. – 2011. – № 6. – С. 22-25.
3. Романов, Д.А. Формирование электроконтактных поверхностных слоев системы W-C-Si с использованием модернизированной электровзрывной установки ЭВУ 60/10М / Д.А. Романов, Ю.Д. Жмакин, Е.А. Будовских и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8. – № 2. – С. 19-23.
4. Пат. 2300446 Российская Федерация, МПК8 В 22 F 3/12, С 22 С 29/08. Способ изготовления композиционного материала электротехнического назначения / Е.Н. Емельянов, О.В. Довгаль, А.А. Пузикова, О.В. Куренкова; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Дальневосточная технология» (ЗАО «ДВ-Технология»). № 2005121589/02; заявл. 08.07.2005; опубл. 10.06.2007. Бюл. № 16. 5 с.: 2 ил.
5. 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.
6. Бобылев, А.В. Механические и технологические свойства металлов: справочник / А.В. Бобылев. – М.: Металлургия, 1987. – 208 с.

УДК 532.6:546.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЗАГАДКЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.М. Самсонов

Тверской государственный университет

170002, Тверь, Садовый пер., 35

samsonoff@inbox.ru

Аннотация: Теплоемкость нанокластеров рассматривалась с использованием термодинамики поверхностей, принимая во внимание поверхностную энтальпию, введенную в рассмотрение Э. Гуггенгеймом. Показано, что теплоемкость кластера C_p должна превышать теплоемкость $C_p^{(b)}$ соответствующей однородной объемной фазы. Однако приведенное значение $C_p / C_p^{(b)}$ не должно превышать 25-30% вплоть до очень малых кластеров, содержащих 100 атомов. Таким образом, экспериментальные данные по теплоемкости металлических кластеров, демонстрирующие, что C_p превышает $C_p^{(b)}$ в 2-5 раз, являются явно некорректными.

Ключевые слова: *наноструктурированные материалы, теплоемкость, термодинамика поверхности.*

Теплоемкость относится к основным теплофизическим свойствам конструкционных и функциональных материалов, которые учитываются при их применении. Вместе с тем, с поведением теплоемкости наночастиц (нанокластеров) и наноструктурированных материалов связана важная нерешенная проблема: эксперименты дают значения теплоемкости таких материалов, превышающие теплоемкость, соответствующих однородных материалов в 2-5 раз. Так, согласно [1], теплоемкость кластеров крупнозернистой меди («coarse grained Cu nanoclusters») размером порядка 50 нм превышает теплоемкость обычной меди («bulk copper») в 1,2-2,0 раза при температурах от 200 К до 450 К. Аналогичные результаты были получены для наночастиц никеля диаметром 22 нм: их теплоемкость была в два раза выше, чем теплоемкость объемного никеля («bulk nickel») при температурах 300-800 К [2]. Исследование теплоемкости наноструктур состоящих из кластеров никеля диаметром 10 нм методом рассеяния быстрых нейтронов [3] также демонстрировало увеличение теплоемкости таких материалов в 1,5-2,0 раза по сравнению с обычными материалами.

Во всех указанных примерах речь идет о высокотемпературной области, в которой не проявляются квантовые эффекты. Учитывая загадочное поведение теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, в [4] теплоемкость металлических нанокластеров (никеля и меди) исследовалось нами с использованием компьютерного молекулярно-динамического эксперимента. В этих экспериментах действительно было обнаружено увеличение теплоемкости по сравнению с соответствующей объемной фазой, но не столь

значительное, как в указанных выше экспериментальных работах. Так, для нанокластеров никеля диаметром 2 нм увеличение теплоемкости по сравнению с табличным значением теплоемкости никеля составляло 14%, с ростом размера кластеров до 6 нм в диаметре эффект уменьшался до 10%.

В [5] поведение теплоемкости металлических нанокластеров (золота, меди и алюминия) исследовалось на основе альтернативного метода моделирования – метода Монте-Карло и с использованием другого многочастичного потенциала – потенциала Гупта. При размерах нанокластеров порядка 1 нм эффект увеличения теплоемкости составляет порядка 30-40%, что согласуется в целом с результатами молекулярно-динамических экспериментов. Следует отметить, что в [5] рассматривалась температурная область, отвечающая окрестности температуры плавления для заданного размера наночастицы.

В работе [4] мы предположили, что экспериментально наблюдавшееся значительное увеличение теплоемкости наноструктурированных металлов в 1,5-5 раз может быть обусловлено какими-либо эффектами агломерации кластеров. Однако к настоящему времени такое объяснение вызывает у автора данной работы сомнения. Действительно, удельная изохорическая теплоемкость как идеального газа, так и кристалла в высокотемпературном приближении может быть представлена формулой

$$c_v = \frac{i}{2} k, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, i – число степеней свободы. Для идеального газа с одноатомными молекулами $i=3$ и, соответственно, $c_v = (3/2)k$. Для кристалла $i=6$, а $c_v = 3k$, т.е. теплоемкости кристалла и разряженного газа различаются примерно в полтора раза. С этой точки зрения, представляется нереальным, чтобы теплоемкость жидкости, а также диспергированной жидкой или твердой фазы отличалась от теплоемкости объемной кристаллической фазы в 2-5 раз. Ниже будет представлено более детальное термодинамическое обоснование этого заключения.

Будем рассматривать изобарическую теплоемкость C_p , поскольку условие $p = const$ более адекватно реальным наночастицам и наносистемам. Теплоемкость C_p может быть найдена дифференцированием энтальпии наночастицы H по температуре T :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

Отличительная особенность рассмотрения теплоемкости нанокластера сводится к тому, что в энтальпию H необходимо включить энтальпию объемной фазы H_b и поверхностную энтальпию H_s :

$$H = H_b + H_s. \quad (3)$$

Понятие поверхностной энтальпии ввел в свое время Э. Гугенгейм [6]. Поскольку неавтономная поверхностная фаза не характеризуется давлением p , поверхностная энтальпия совпадает с избыточной поверхностной энергией.

$$H_s = w\omega. \quad (4)$$

Здесь w – удельная полная поверхностная энергия, ω – площадь поверхности частицы.

В дальнейшем предполагается, что под радиусом частицы R понимается радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности. С учетом (3) и (4) соотношение (2) переписывается в виде:

$$C_p = C_p^{(b)} + C_p^{(s)} = c_p^{(b)}N + \partial(w\omega) / \partial T. \quad (5)$$

Площадь разделяющей поверхности ω можно выразить через число атомов (молекул) N и плотность числа атомов (молекул) n :

$$\omega = 4\pi R^2 = (4\pi)^{1/3} \left(\frac{3N}{n} \right)^{2/3}. \quad (6)$$

Соответственно, выражения для поверхностной энтальпии и ее температурной производной запишутся следующим образом:

$$H_s = w(4\pi)^{1/3} 3^{2/3} \left(\frac{N}{n} \right)^{2/3} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} (N)^{2/3} v^{2/3} w, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial H_s}{\partial T} \right)_{p,N} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} (N)^{2/3} \left[v^{2/3} \frac{\partial w}{\partial T} + \frac{2}{3} w v^{2/3} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right], \quad (8)$$

где $v = n^{-1}$ – удельный объем.

Первое слагаемое в квадратных скобках отрицательно, а второе – положительно. Однако, как известно [7], удельная полная поверхностная энергия слабо уменьшается с ростом температуры, и ее резкий спад имеет место только в окрестности критической точки. Соответственно, в первом приближении указанным членом можно пренебречь. Тогда получим следующее выражение для относительной изобарической поверхностной (избыточной) теплоемкости кластера $\xi^{(s)} = C_p^{(s)} / C_p^{(b)}$:

$$\xi^{(s)} = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{w}{c_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \frac{1}{N^{1/3} N_A^{2/3}} = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{w}{\bar{C}_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \left(\frac{N_A}{N} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

где $\alpha_p = v^{-1} (\partial v / \partial T)_p$ – изобарический коэффициент теплового расширения, $c_p^{(b)}$ – удельная теплоемкость объемной фазы (в расчете на одну молекулу

или один атом), $\widehat{C}_p^{(b)}$ – молярная теплоемкость объемной фазы, M – масса моля, ρ – плотность материала, отвечающего наночастице, N_A – постоянная Авогадро.

Относительная теплоемкость кластера $\xi = C_p / C_p^{(b)}$ может быть найдена по формуле:

$$\xi = (C_p^{(b)} + C_p^{(s)}) / C_p^{(b)} = 1 + \xi^{(s)}. \quad (10)$$

Результаты оценок относительной изобарической поверхностной (избыточной) теплоемкости кластера теплоемкости нанокластеров никеля представлены в Таблице 1. Необходимые для оценок ξ значения параметров ρ , $\widehat{C}_p^{(b)}$ и коэффициента линейного расширения $\alpha_p^{(l)}$ были взяты из справочника [8]. Коэффициент объемного расширения α_p находился по обычной формуле: $\alpha_p = 3\alpha_p^{(l)}$. Величина удельной полной поверхностной энергии w находилась по значению удельной свободной энергии (поверхностного натяжения) σ и его температурной производной $d\sigma/dT$ с использованием термодинамического соотношения Гиббса-Гельмгольца $\sigma = w + Td\sigma/dT$. Экспериментальные значения σ и $d\sigma/dT$ для металлов в твердом состоянии, в том числе для никеля при температуре 1616 K представлены в обзоре Х.Б. Хоконова [9] и в монографии В. Миссола [10]. Примечательно, что для σ в указанных источниках дается одно и то же значение 1820 мДж/м², тогда как для температурной производной $d\sigma/dT$ в [9] и [10] представлены разные значения: –0,5 мДж/(м²·К) и –1,1 мДж/(м²·К) соответственно. По этой причине в таблице представлен интервал значений $\xi^{(s)}$, границы которого отвечают двум указанным выше значениям температурной производной поверхностного натяжения. По мнению автора, значение –1,1 мДж/(м²·К) представляется более достоверным, поскольку для расплава никеля, т.е. более удобный для измерения поверхностного натяжения фазы, $d\sigma/dT = 0,98$ мДж/(м²·К). Для сравнения в этой же таблице представлены значения $\xi^{(s)}$, рассчитанные по результатам молекулярно-динамических экспериментов [4]. Как видно из таблицы, термодинамические оценки удовлетворительно согласуются с молекулярно-динамическими результатами. В таблице представлены также приведенные значения радиуса кластера $R^* = R/d$, где d – эффективный диаметр атома. В данной работе в качестве величины d было взято удвоенное значение неполяризованного ионного радиуса никеля, равное 0,127 нм [11]. При $N < 100$ применение формулы (10) становится некорректным, поскольку при очень малых R необходимо учитывать размерную зависимость поверхностной энергии. Так, согласно [12], при $R^* < 2,5$ для металлических наночастиц имеет место резкий спад удельной

свободной поверхностной энергии σ . Однако анализ проблемы теплоемкости для области очень малых размеров кластеров затруднителен и не отвечает задачам, поставленным в данной работе.

Таблица 1. Оценка относительной изобарической поверхностной (избыточной) теплоемкости кластера никеля $\xi^{(s)}$

N	R, нм	R*	$\xi^{(s)} = C_p^{(s)} / C_p^{(b)}$, %	
			Теория	Молекулярная динамика [4]
100	0,7	2,8	9-12	17
256	1,0	3,9	6-9	14
1000	1,6	6,3	4-5	13

В соответствии с результатами данной работы, а также работ [4] и [5], можно сделать вывод о том, что теплоемкость наноразмерных объектов действительно должна превышать теплоемкость соответствующей объемной фазы, но не в несколько раз. Очевидно, рассмотрение теплоемкости наноструктурированного материала должно исходить из той или иной перколяционной модели. Соответственно, можно ожидать, что теплоемкость такого материала должна принимать промежуточное значение между теплоемкостью свободных наночастиц и теплоемкостью соответствующего однородного материала (разумеется, речь идет об удельной или молярной теплоемкости). Таким образом, результаты экспериментальных работ [1-3], предсказывающие многократное увеличение теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, являются, очевидно, ошибочными. Рассмотрение природы этих ошибок выходит за рамки данного сообщения.

Автор признателен за дискуссию проф. Ю.М. Гуфану и проф. К.С. Гавричеву, которые также сомневаются в достоверности экспериментальных данных, свидетельствующих о многократном изменении величины теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов.

Автор также выражает признательность Н.Ю. Сдобнякову за ряд ценных замечаний, учтенных при подготовке окончательного варианта рукописи данной статьи.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, также при поддержке РФФИ (грант №11-02-98003-з_сибирь_a).

Библиографический список:

1. **Chen, Y.Y.** Specific heat of fine copper particles / Y.Y. Chen, Y.D. Yao, B.T. Lin et al // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – P. 597-600.

2. **Yao, Y.D.** Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni / Y.D. Yao, Y.Y. Chen, C.M. Hsu et al // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – P. 933-936.
3. **Trampenau, J.** Vibrational behavior of nanocrystalline Ni / J. Trampenau, K. Bauszur, W. Petry, U. Herr // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – P. 551-554.
4. **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. Published online: 11 May 2011.
5. **Соколов, Д.Н.** О размерной зависимости теплоёмкости наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.М. Самсонов // Первый Междисциплинарный, международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(IPBPT-1)»: Труды Симпозиума, Нальчик – Лоо (19-23 сентября 2011). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – С. 133-136.
6. **Гуггенгейм, Э.** Современная термодинамика / Э. Гуггенгейм. – Л.-М.: ГНТИХЛ, 1941. – 188 с.
7. **Адамсон, А.** Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
8. **Физические величины.** Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
9. **Хоконов, Х.Б.** Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии / Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Штиинца, – 1974. – С. 190-201.
10. **Миссол, В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М.: Металлургия, 1978. – С. 34.
11. **Регель, А.Р.** Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – С. 81.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228.

УДК 539.25+620.187

ИЗМЕРЕНИЕ ВОЛЬТ–АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТУННЕЛЬНОГО КОНТАКТА ВОЛЬФРАМ–ЗОЛОТО

Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова,
О.В. Михайлова

*Тверской государственный университет
170002, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru*

Аннотация: В данной работе проведено измерение вольт–амперных характеристик (ВАХ) туннельного контакта вольфрам–золото на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) «Умка–02–G». Кроме того, описаны факторы туннельной системы, которые могут влиять на вид ВАХ на примере модельной системы вольфрам–золото, в частности, физические процессы, протекающие в острие зонда при повышении напряжения и способные привести к изменению длины зонда.

Ключевые слова: *сканирующий туннельный микроскоп, вольт-амперная характеристика, туннельный контакт вольфрам–золото, термическое расширение зонда.*

Физика поверхностных явлений в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов науки. Именно на фундаментальных исследованиях в области физики поверхности твердого тела основаны успехи современных микро- и нанoeлектроники, гетерогенного катализа, космических технологий и т.п. Поэтому исследование разнообразных электронных, атомных и молекулярных процессов, происходящих на поверхности твердых тел, остается актуальной задачей, а заветным желанием исследователей на протяжении многих лет – непосредственное наблюдение за поведением отдельных атомов на поверхности твердого тела и изучение процессов с участием одиночных или небольших групп атомов. Необходимо отметить, что особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных, в частности результаты для образца «золото на слюде» получены нами в работах [1,2].

С помощью СТМ можно снимать ВАХ туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации ВАХ туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура. На СТМ изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается, и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом

синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом. В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая ВАХ получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка (см. рис. 1).

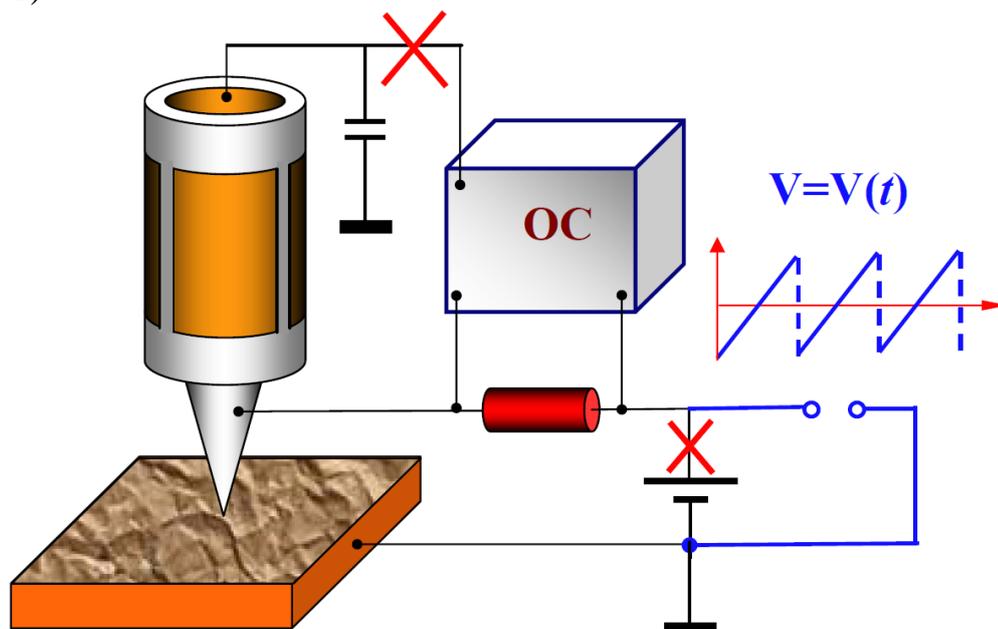


Рис. 1. Схема регистрации ВАХ туннельного промежутка СТМ

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать 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 в СТМ образцов R_s существенно меньше R_t , и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта (рис. 2).

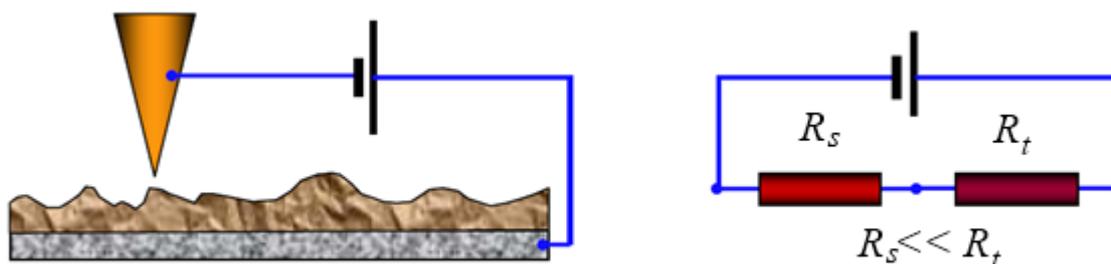


Рис. 2. Эквивалентная схема туннельного контакта по постоянному току

Характер туннельной ВАХ существенно зависит от энергетического спектра электронов в образце. На рис. 3 приведена энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов.

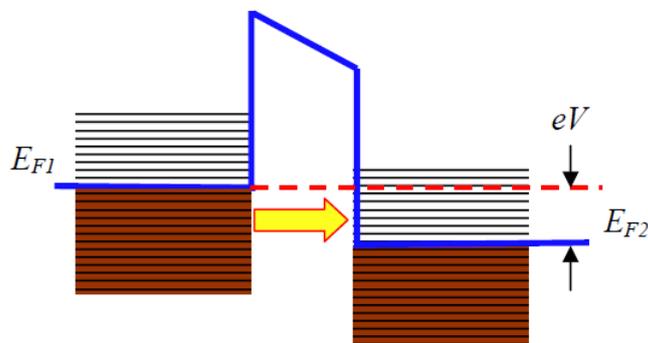


Рис. 3. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов

В туннельном токе участвуют, в основном, электроны с энергиями вблизи уровня Ферми. При прямом смещении (рис. 3) 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. Выражение для туннельного тока в случае дискретного электронного спектра было получено в работах [3–6]. В приближении квазинепрерывного спектра электронов выражение для туннельного тока может быть представлено в следующем виде [3, 7]:

$$dI = A \cdot D(E) \rho_p(E) f_p(E) \rho_s(E) (1 - f_s(E)) dE, \quad (1)$$

где A – некоторая постоянная; $D(E)$ – прозрачность барьера; $\rho_p(E), \rho_s(E)$ – плотность состояний в материале зонда и исследуемого образца соответственно; $f(E)$ – функция распределения Ферми. В простейшем случае прямоугольного барьера при низких температурах и в предположении, что плотность состояний вблизи уровня Ферми в металле зонда практически постоянна, выражение для тока можно записать в виде

$$I(V) = B \int_0^{eV} \rho_s(E) dE. \quad (2)$$

В этом случае зависимость туннельного тока от напряжения определяется, в основном, плотностью состояний в энергетическом спектре образца. На практике величину $\rho_s(E)$ оценивают по величине производной туннельного тока по напряжению:

$$\rho_s(eV) \sim \frac{\partial I}{\partial V}. \quad (3)$$

Исследования локальных туннельных спектров различных материалов проводят, как правило, в условиях высокого вакуума (поскольку туннельный ток очень чувствителен к состоянию поверхности исследуемых образцов) и при низких температурах (так как тепловые возбуждения сильно размывают особенности в электронных спектрах). Туннелирование электронов через барьер между двумя металлами рассматривалось во многих работах задолго до появления СТМ [8, 9]. Как было показано, для малых напряжений смещения зависимость туннельного тока от напряжения линейная, и проводимость туннельного контакта определяется, в основном, параметрами барьера:

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi^*} \Delta Z}, \quad (4)$$

где ΔZ – ширина барьера, ϕ^* – средняя работа выхода электрона, m – масса электрона, h – постоянная Планка.

При очень высоких напряжениях форма барьера будет сильно изменяться, и ток будет описываться формулой Фаулера–Нордгейма. Типичная ВАХ, наблюдаемая для туннельного контакта металл–металл, изображена схематически на рис. 4.

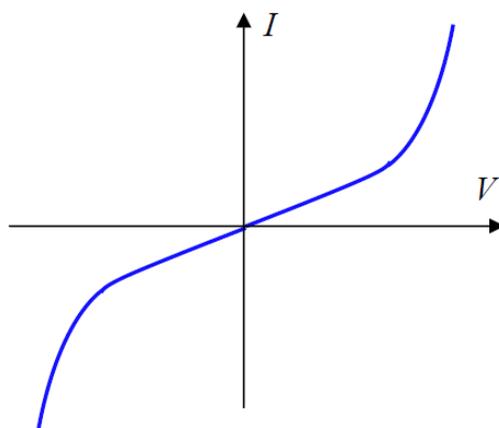


Рис. 4. Характерный вид ВАХ туннельного контакта металл–металл

Как видно из рисунка, ВАХ туннельного контакта металл–металл нелинейна и, как правило, практически симметрична.

Одним из приложений СТМ и спектроскопии является исследование неоднородности электрических свойств образцов сложного состава. В этом случае совместный анализ морфологии поверхности и ВАХ, снятых в различных точках поверхности, позволяет судить о распределении различных фаз на поверхности композитных структур, исследовать корреляции между технологическими параметрами их получения и электронными свойствами. В частности, снимая ВАХ в различных точках поверхности, можно исследовать распределение сверхпроводящей фазы в образцах неоднородного состава. С этой целью при сканировании одновременно с регистрацией рельефа поверхности в каждой точке

производится снятие ВАХ. По локальной ВАХ рассчитывается значение параметра Δ (при низких температурах электроны образуют так называемые Куперовские пары и концентрируются на уровне, отстоящем на величину Δ от зоны проводимости), которое заносится в отдельный файл.

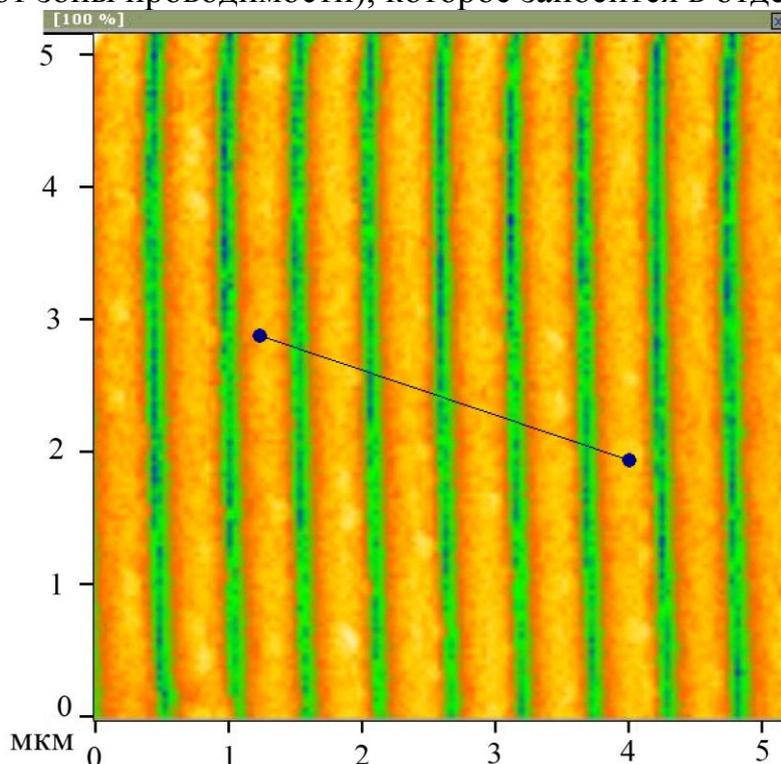


Рис. 5. Результат сканирования рельефа образца «золото на поликарбонате» (размер области сканирования 5,15x5,15 мкм)

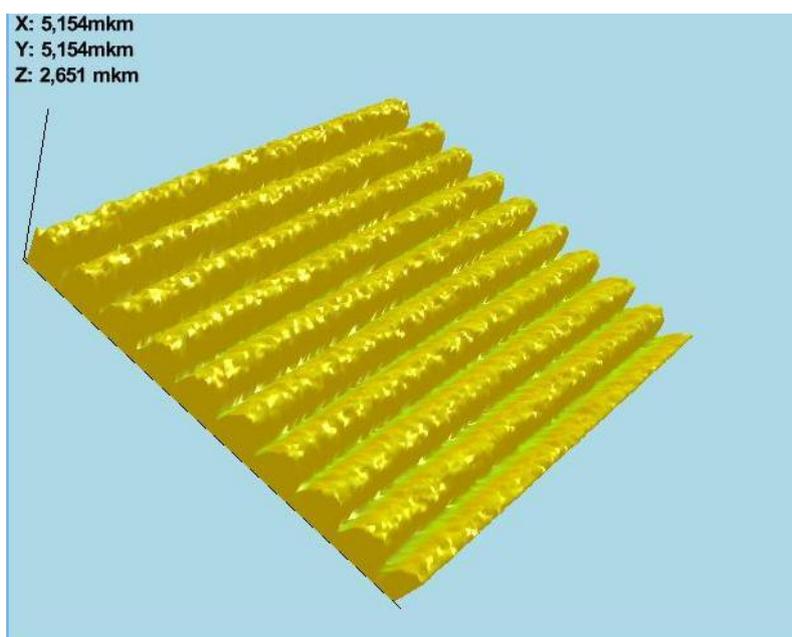


Рис. 6. 3-d изображения периодических наноструктур золота на диэлектрической подложке (поликарбонат), полученных с помощью СТМ (5,15 мкмx5,15 мкм)

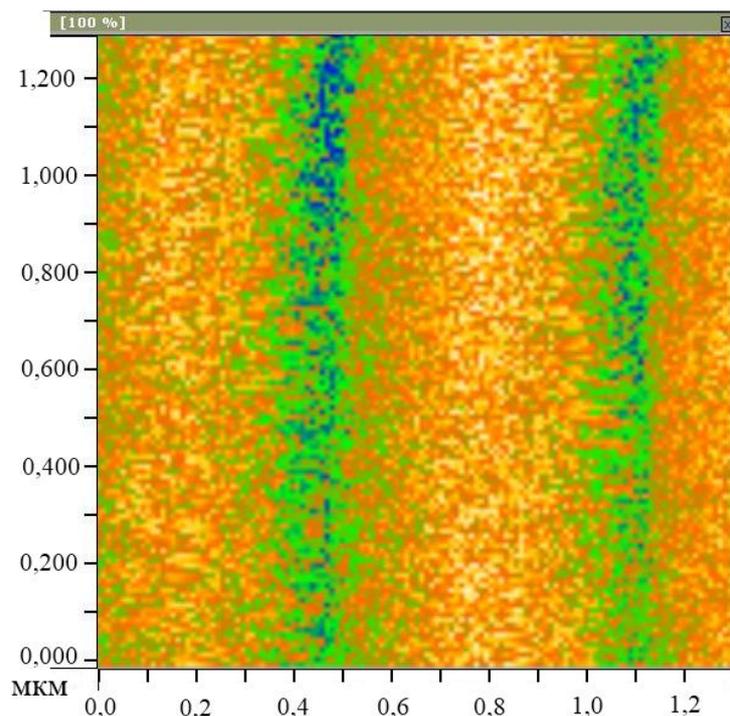


Рис. 7. Результат сканирования рельефа образца «золото на поликарбонате» (размер области сканирования 2,8х2,9 мкм)

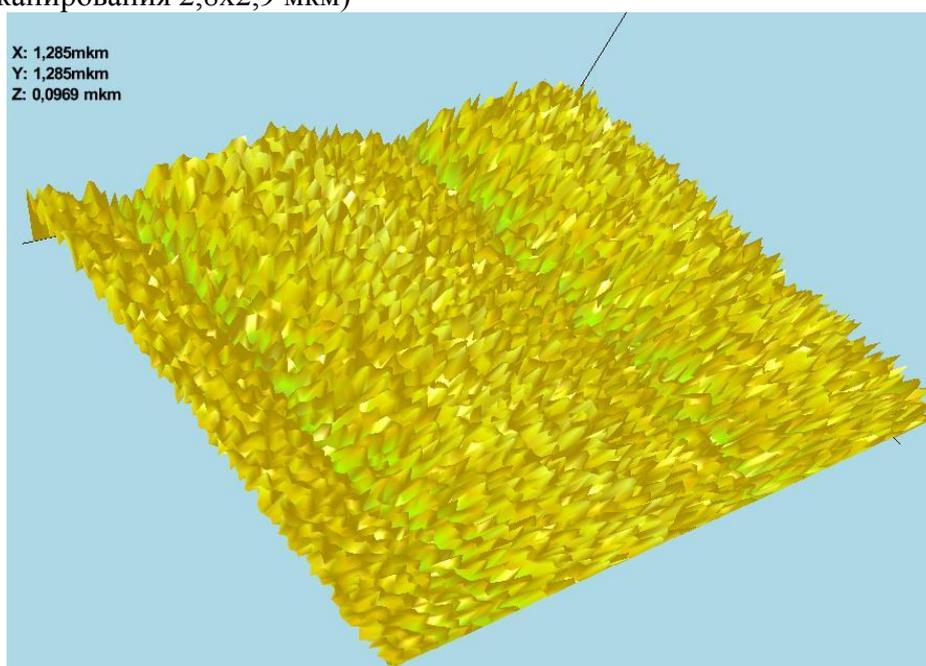


Рис. 8. 3D изображения периодических наноструктур золота на диэлектрической подложке (поликарбонат), полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ (1,29 мкм×1,29 мкм)

В дальнейшем строится распределение $\Delta = f(x, y)$, которое характеризует структуру сверхпроводящего состояния образца. В нашей работе для исследования ВАХ контакта металл–металл мы использовали образец с периодической структурой золота на поверхности поликарбоната (см. рис. 5-8). Анализ результатов сканирования показывает, что

технологически с достаточно высоким качеством на поликарбонат нанесена периодическая структура золота (дорожки).

Для оценки качества получаемой периодической структуры нами были построены профили поверхности по заданному направлению, а также гистограмма частоты появления точек поверхности с определенной высотой относительно поверхности образца (см. рис. 9-10). Уменьшая область сканирования, можно получить изображения рельефа отдельных периодических наноструктур золота (дорожек) на поликарбонате.

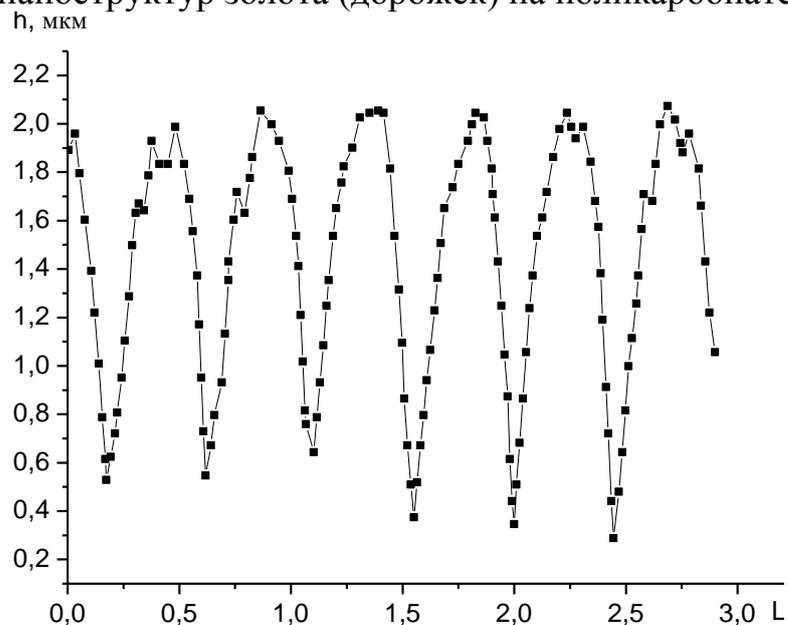


Рис. 9. Профиль поверхности образца «золото на поликарбонате» по направлению, выделенному на рис. 5. Среднеквадратичная величина пиков поверхности образца – 1,6 мкм, среднее арифметическое – 0,4 мкм

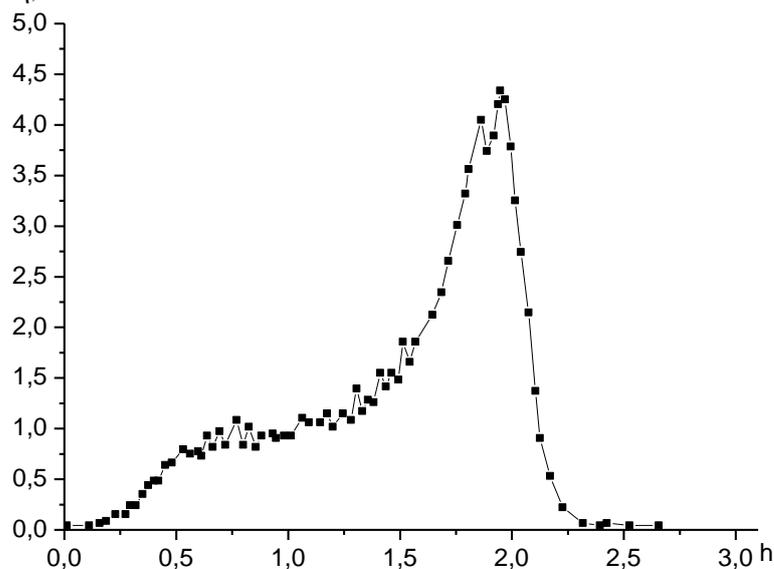
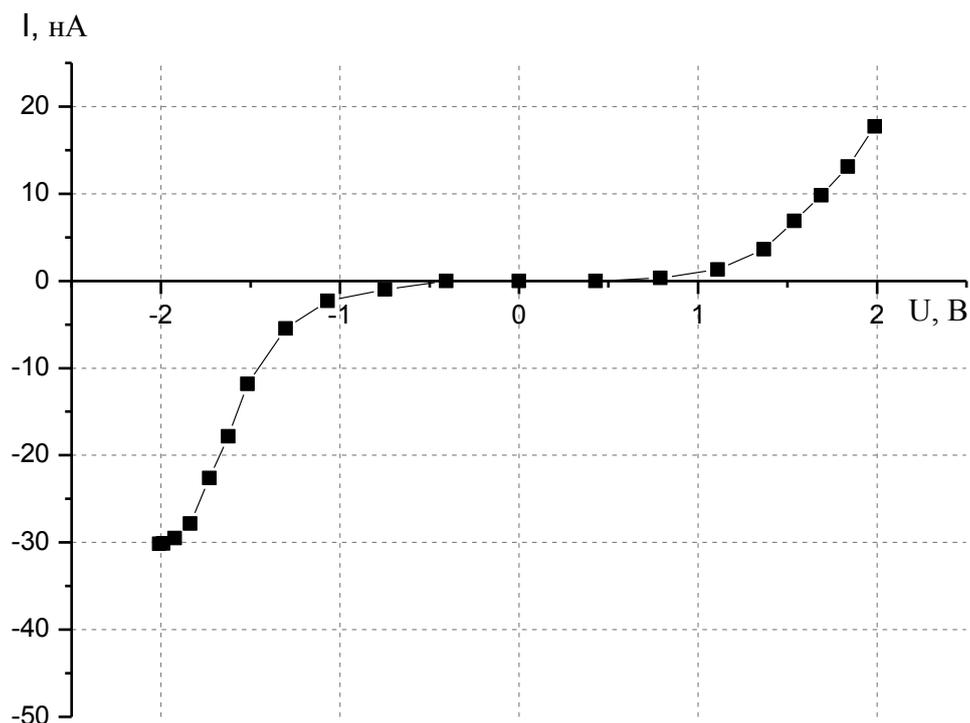
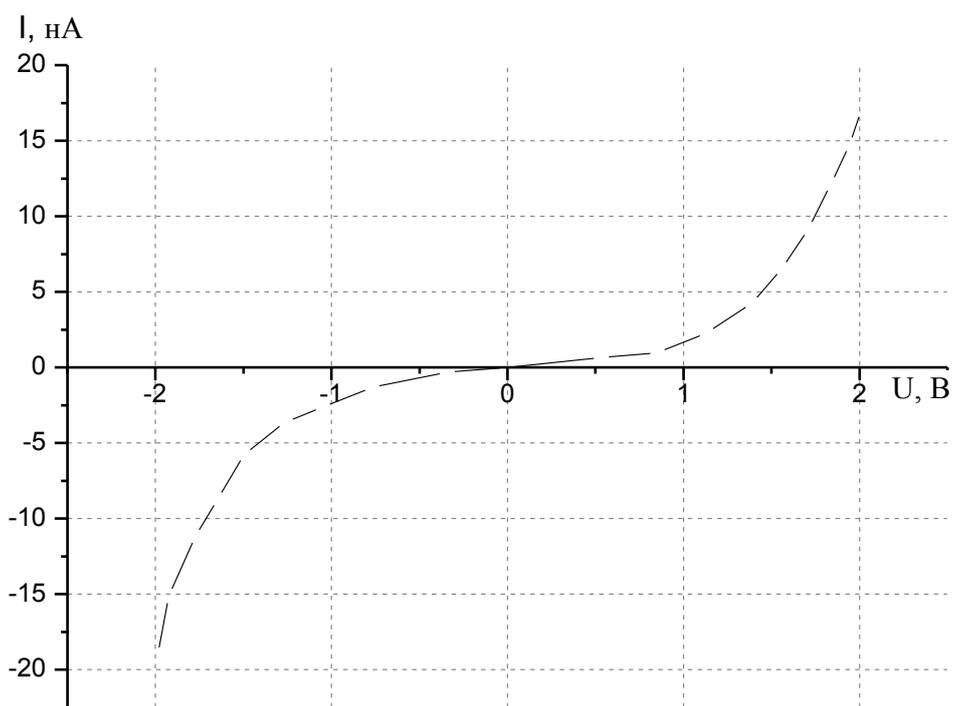


Рис. 10. Гистограмма частоты появления пиков заданной высоты по направлению, выделенному на рис. 5



а



б

Рис. 11. ВАХ контакта вольфрам–золото. Кривая на рис. б отвечает долговременному использованию зонда и наличию эффекта термического расширения

Благодаря своей химической инертности, высокой электрической проводимости и отражательной способности широкое применение находят пленки золота, в том числе с периодической структурой. Они

используются как защитные и буферные слои [10], омические контакты [11,12], отражающие покрытия в широком диапазоне длин волн [13].

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 (золото). На рис. 11 приведены результаты серии измерений ВАХ, сделанных без замены острия. Кривая, соответствующая одному из первых сканов (рис. 11а), оказалась асимметрична относительно знака напряжения, что свидетельствует о влиянии электронной структуры острия. При проведении многократных измерений с одним и тем же острием зависимость становится симметричной относительно знака напряжения (рис. 11б). Из этого можно сделать вывод, что электронная структура острия изменилась, что может быть объяснено массопереносом с образца на острие. Необходимо отметить, что в наиболее общем случае форма туннельного барьера зависит от работ выхода из материалов образца и острия, приложенного напряжения, расстояния между электродами. Кроме того, необходимо учитывать потенциал сил зеркального изображения. Проведенные расчеты ВАХ показали, что учет потенциала сил зеркального изображения приводит к различиям не только в значениях туннельного тока, но и в форме кривых [14]. Кривые 1 и 2 (рис. 12) соответствуют расчету без учета потенциала сил зеркального изображения и расчету с учетом потенциала сил зеркального изображения соответственно. Также 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) [15]. Этот эффект может оказать влияние на ВАХ туннельного барьера, т.к. ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Насколько сильно влияние этого эффекта на ВАХ можно видеть из сравнения кривых 2 и 3 (рис. 12). Кривая 3 рассчитана с учетом эффекта термического расширения. Расчеты [15] подтвердили возможность лавинообразного увеличения тока, приводящего к образованию электрического контакта между острием зонда и поверхностью образца (Характерной особенностью этого процесса является скачкообразное падение сопротивления туннельного промежутка при приложении модифицирующего импульса напряжения). При этом изменение температуры вершины острия остается невелико.

Анализ рис. 11 и 12 показывает, что вид ВАХ для туннельного контакта вольфрам-золото совпадает, но по порядку величины туннельного тока они различаются, что связано, по-видимому, с исследованием пленок золота разной толщины работой [11], а также разными методами получения пленок.

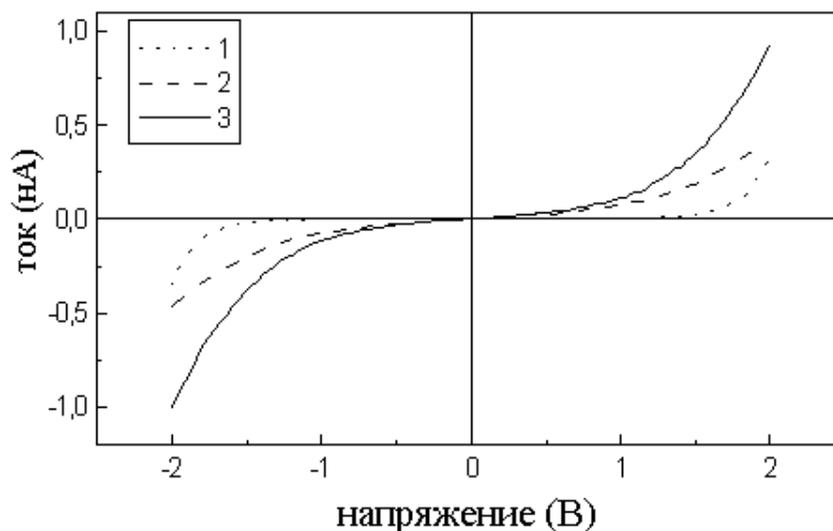


Рис. 12. ВАХ контакта вольфрам–золото [11]: 1, 2 – расчет без учета потенциала сил зеркального изображения и расчету с учетом потенциала сил зеркального изображения соответственно; 3 – расчет с учетом эффекта термического расширения

Отметим, что большинство использующихся пленок золота получается в настоящее время методами термического или электронно-лучевого испарения, магнетронного распыления, катодного распыления [11-13]. В [13] отмечается, что морфология поверхности пленки золота сильно зависит от метода ее получения. Пленки, полученные методом термического испарения, характеризуются поверхностными неоднородностями высотой до 35 нм и диаметром 30-50 нм. Пленки, полученные методом магнетронного напыления, имеют неоднородности с поперечными размерами 50-70 нм. Пленки, полученные методом катодного напыления, характеризуются неоднородностями различных поперечных размеров с плоской поверхностью. Такая разница в рельефе поверхности связана с различной энергией осаждающихся частиц и как следствие различной подвижностью атомов [13]. Если подвижность атомов высокая, то появившиеся первоначально островки пленки объединяются и образуют гладкую сплошную поверхность. Таким образом, возможность получения периодических структур зависит как от метода напыления, так и от свойств самого пучка. Важно также отметить, что для ультратонких пленок золота характерной особенностью является повторение рельефа подложки [16].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Библиографический список:

1. **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.
2. **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.
3. **Simons, J.G.** Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film / J.G. Simons // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34. – №9. – P. 2581-2590.
4. **Tersoff, J.** Theory and application for scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D.R. Hamann // Physical Review Letters. – 1983. – V. 50. – P. 1998-2001.
5. **Tersoff, J.** Theory of the scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D.R. Hamann // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – № 2. – P. 805-813.
6. **Tersoff, J.** Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra / J. Tersoff // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – № 17. – P. 11990-11993.
7. **Пикус, Г.Е.** Основы теории полупроводниковых приборов / Г.Е. Пикус. – М.: Наука, 1965. – 448 с.
8. **Duke, C.B.** Tunneling in solids / C.B. Duke. – New York: Academic Press, 1969. – 353 p.
9. Туннельные явления в твердых телах / под ред. Э. Бурнштейна и С. Лундквиста. – М.: Мир, 1973. – 422 с.
10. **Стогний, А.И.** Ионно–лучевое осаждение уединенного интерфейса Co/Cu на субнаногладкие подложки / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов // Новые магнитные материалы микроэлектроники: сб. тр. XVIII Международной школы–семинара, Москва (24–28 июня 2002). – М.: МГУ, 2002. – С. 303-305.
11. **Sheu, J.K.** High–transparency Ni/Au ohmic contact to p–type GaN / J.K. Sheu, Y.K. Su, G.C. Chi, P.L. Koh, M.J. Jou, C.M. Chang, C.C. Liu, and W.C. Hung // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74. – № 19. – P. 2340-2342.
12. **Ho, J.K.** Low–resistance ohmic contacts to p–type GaN / J.K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, C.-N. Huang, C.-Y. Chen, K.-K. Shih // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74. – № 9. – P. 1275-1277.
13. **Bendavid, A.** Morphology and optical properties of gold thin film prepared by filtered arc deposition / A. Bendavid, P.J. Martin, L. Wiczorek // Thin Solid Films. – 1999. – V. 354. – P. 169-175.
14. **Корнилов, О.А.** Изучение влияния формы туннельного барьера на туннельный ток в СТМ / О.А. Корнилов // Тезисы ВНКСФ-7. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2001. – С. 187.
15. **Рабинович, Р.М.** Теоретическое исследование изменения длины острия СТМ вследствие разогрева энергией Ноттингама / Р.М. Рабинович // Тезисы ВНКСФ-7. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2001. – С. 242.
16. **Стогний, А.И.** Получение методом ионно–лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.Д. Тушина, С.В. Калинин // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 86-89.

УДК [541.621.2+548.315.2]:546.57.001.24

СТРУКТУРНАЯ ДИНАМИКА КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

Ю.Г. Сныга, А.В. Белецкая, Д.А. Пичугина, Н.Е. Кузьменко

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Julia.g.snyga@gmail.com

Аннотация: Статья посвящена исследованию структуры малых кластеров серебра Ag_n ($n = 2-10$) методом функционала плотности с релятивистским гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта, расчету и анализу структурных параметров кластера, таких как: среднее межатомное расстояние, координационное число, асферичность и форма. Резкое изменение параметров наблюдается для первого объемного кластера Ag_7 .

Ключевые слова: *кластеры серебра, метод функционала плотности, структура, изомеры, межатомное расстояние, координационное число, форма кластера.*

В настоящее время большое внимание уделяется экспериментальному изучению и теоретическому анализу свойств наноструктурированных соединений, а также поиску новых областей применения подобных материалов [1]. Наночастицы серебра широко используются при создании антимикробных и дезинфицирующих средств, в лакокрасочном производстве, в качестве катализаторов нефтяной и химической промышленности для селективного окисления и гидрирования непредельных углеводородов [2, 3]. Определяющее влияние на свойства таких материалов оказывает размер частиц, что связано со структурными и энергетическими изменениями поверхности при переходе в нанометровый диапазон. Для структурно-чувствительных реакций при положительном размерном эффекте каталитическая активность увеличивается с уменьшением размера частиц катализатора.

Для понимания и объяснения размерного эффекта необходимо проанализировать динамику изменения структурных характеристик при увеличении размера кластера [4,5]. В настоящей работе была изучена структура кластеров серебра различного состава Ag_n ($n = 2-10$) и предложена методика анализа динамики структурных изменений. Оптимизация геометрии Ag_n и расчет их полной энергии проводился методом функционала плотности с неэмпирическим локальным функционалом PBE [6] при использовании полноэлектронного лямбда-базиса. Релятивистские эффекты серебра учитывали в рамках релятивистского подхода с модифицированным гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта в двухкомпонентном приближении с перенормировкой большой компоненты биспинора. С позиции квантовой химии поставленная задача заключалась в поиске координат атомов кластера, соответствующих минимуму на поверхности потенциальной энергии

(ППЭ). Тип стационарных точек ППЭ определялся из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных энергии по ядерным координатам.

После процедуры оптимизации для описания изменения структуры кластеров были рассчитаны следующие характеристики: среднее расстояние между атомами (ρ), координационное число (γ), асферичность (ζ) и форма (η) [4]. Межатомное расстояние $Ag-Ag$ в кластере определялось как среднее арифметическое между расстояниями от k -того атома и всеми остальными атомами (i):

$$\rho = \sum_k \rho_k / N, \quad \rho_k = \sum_i \rho_i / k. \quad (1)$$

На основе рассчитанных значений ρ определяли координационное число k -того атома, равное количеству атомов серебра, находящихся в сфере радиусом 1.15ρ :

$$\gamma = \sum_{k=1} C_k / N. \quad (2)$$

На основе рассчитанных моментов инерции кластера (I_a , I_b и I_c) были рассчитаны асферичность:

$$\zeta = \frac{(I_c - I_b)^2 + (I_b - I_a)^2 + (I_a - I_c)^2}{I_a^2 + I_b^2 + I_c^2}, \quad (3)$$

и параметр, характеризующий форму кластера:

$$\eta = (2I_b - I_a - I_c) / I_a. \quad (4)$$

При $\eta > 0$ кластер является вытянутым, при $\eta < 0$ – сплюсненным.

Для кластера определенного состава может существовать несколько изомеров, различающихся структурными параметрами. На рисунке 1 приведен результат оптимизации структуры кластеров Ag_n ($n=4-10$) и расчета их энергии. Структура кластера Ag_3 представляет собой равнобедренный треугольник с длинами связей 2,66 и 3,05 Å. Этот факт согласуется с данными работы [7], где расстояния $Ag-Ag$ составили 2,687 и 2,891 Å. Плоская структура характерна для Ag_4 : ромб и «Г-образная» структура. Ромб является более стабильной структурой. Для кластера Ag_5 было найдено два изомера – трапеция и треугольная бипирамида. Для пятиатомного кластера серебра наблюдается появление объемных структур, отсутствующих для кластеров меньших размеров. В отличие от золота, для которого объемные структуры появляются, начиная с кластера, содержащего 13 атомов, для серебра данный переход наблюдается намного раньше. Для Ag_6 получены также два изомера, один из которых является объемным, но наиболее стабильной структурой в этом случае является D_{3h} треугольная форма. Для Ag_7 самой стабильной структурой является

пентагональная бипирамида. Расчеты показали, что для данного кластера существует еще один объемный изомер – трехшапочный тетраэдр.

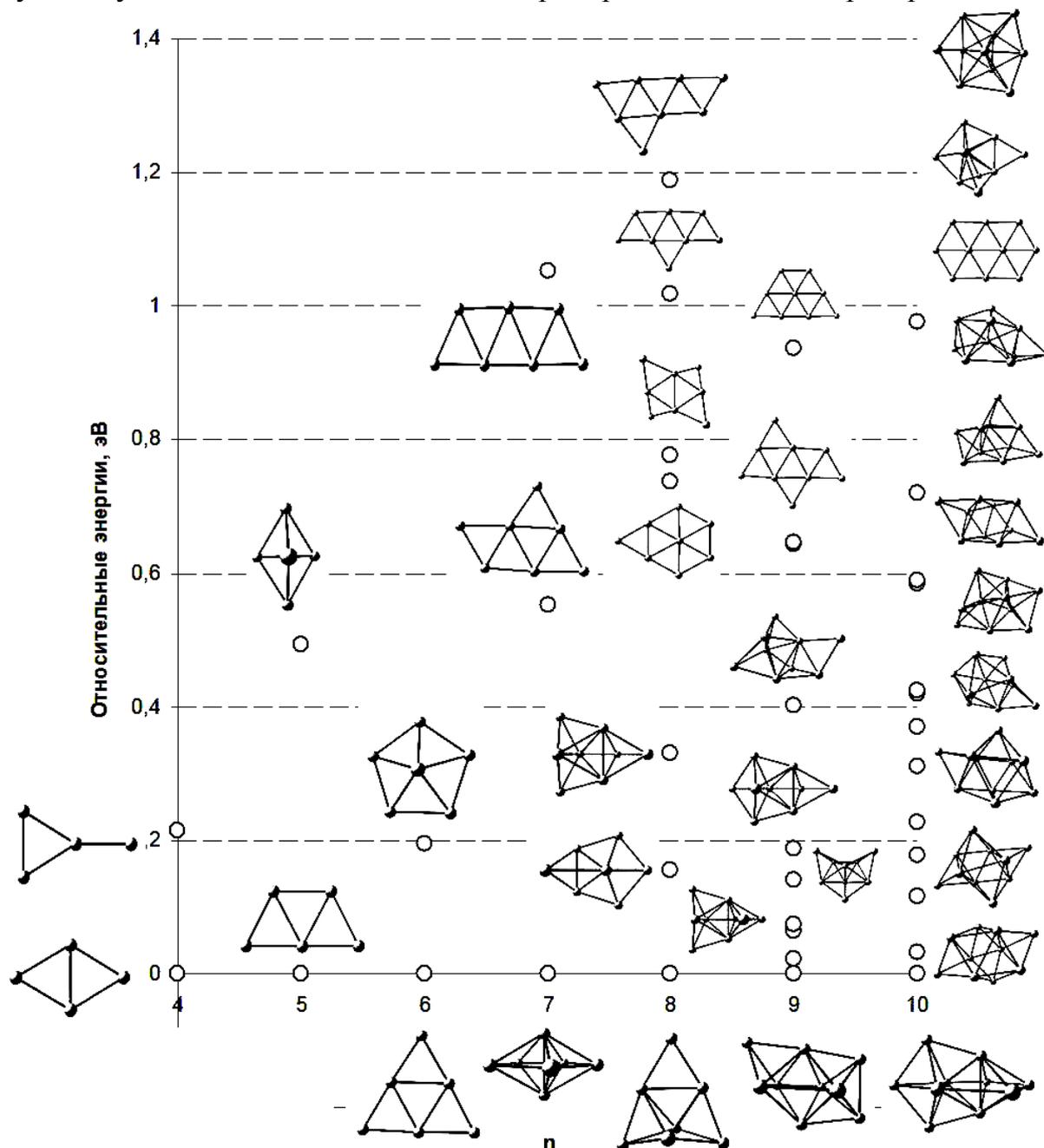


Рис.1. Оптимизированные структуры кластеров серебра Ag_n ($n=4-10$) и их энергии (эВ) относительно наиболее стабильного изомера

При исследовании структуры Ag_7 методом электронного парамагнитного резонанса было показано, что пентагональная пирамида более стабильна, чем трехшапочный тетраэдр [4]. Исследования рамановских спектров этих структур показал обратный результат. По данным настоящих расчетов, трехшапочный тетраэдр является наименее стабильным среди кластеров, содержащих 7 атомов серебра. При переходе

к кластерам, содержащим большее число атомов Ag_8 , Ag_9 и Ag_{10} , количество изомеров возрастает значительно.

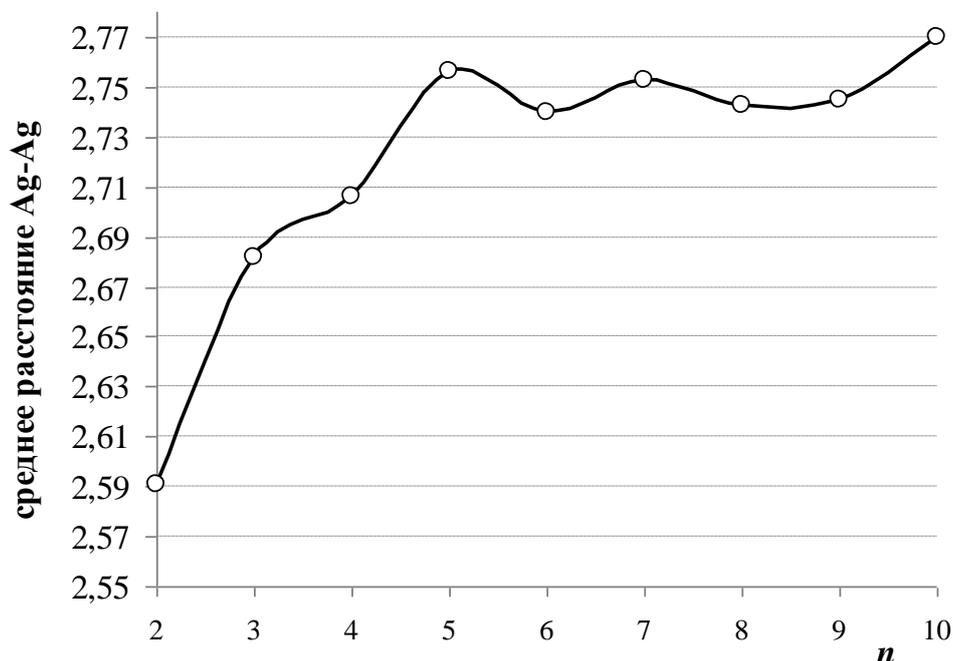


Рис.2. Зависимость среднего межатомного расстояния в кластере Ag_n от числа атомов n

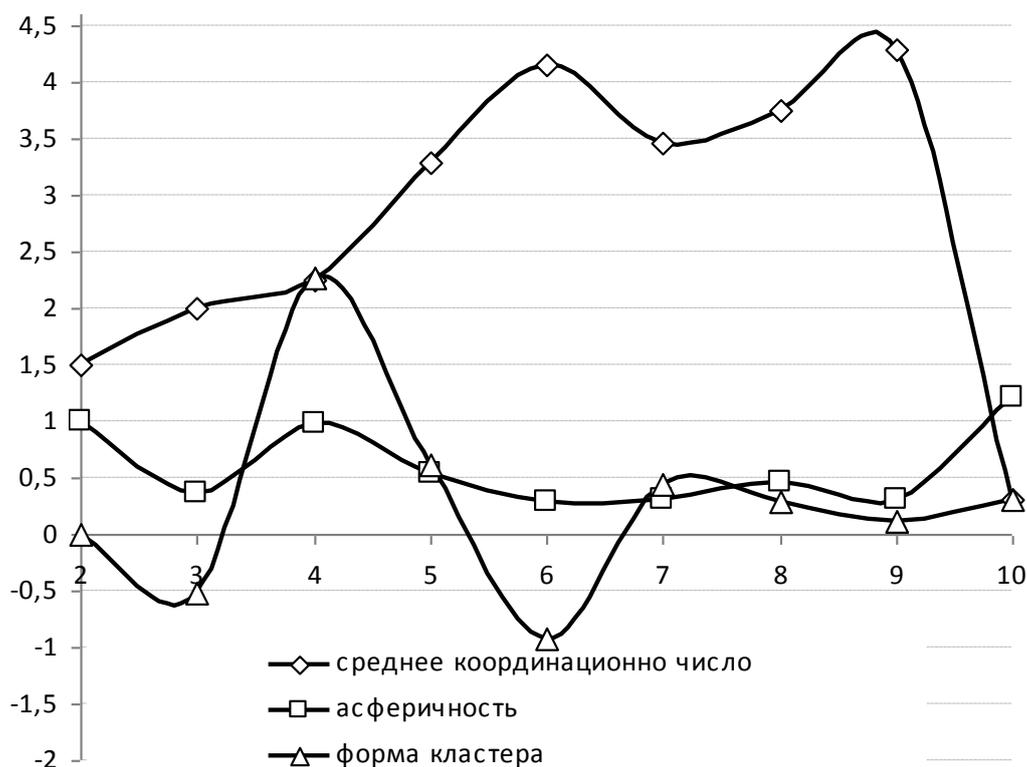


Рис.3. Графики зависимости среднего координационного числа, асферичности и формы кластера от количества атомов в кластере

Рассчитанные значения ρ имеют тенденции к увеличению с ростом размера кластера (рис. 2). Наименьшее среднее межатомное расстояние наблюдаются при $n=4$. На зависимости величины среднего расстояния

$Ag - Ag$ в кластере от числа атомов видно два скачка: первый при переходе от Ag_4 к Ag_5 , а второй – от Ag_6 к Ag_7 . Первое резкое изменение ρ можно объяснить появлением для Ag_5 объемных структур, отсутствующих у кластеров меньшего размера. Второе изменение происходит для Ag_7 в связи с высокой стабильностью объемной структурой. Увеличение межатомных расстояний вполне закономерно, так как длины связей между атомами в кластере стремятся к межатомному расстоянию в металлической решетке серебра.

Среднее координационное число кластеров возрастает от 1,5 до 4,3 для объемного Ag_n (рис. 3). Это связано с появлением объемных структур, которые являются наиболее компактными и характеризуется более высокими значениями координационных чисел.

Волчок, описывающий молекулу Ag_6 , является сплюснутым. На остальные же кластеры серебра действуют вытянутые волчки. Рассчитанная асферичность для всех кластеров положительна.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-107.2011.3), РФФИ № 11-01-00280, № 10-03-00999. Расчет выполнен на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев».

Библиографический список:

1. **Ростовщикова, Т.Н.** Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов / Т.Н. Ростовщикова и др. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №1-2. – С. 47-60.
2. **Koretsky, G.M.** The reactions of silver clusters with ethylene and ethylene oxide: infrared and photoionization studies of $Ag_n(C_2H_4)_m$, $Ag_n(C_2H_4O)_m$ and their deuterated analogs / G.M. Koretsky, M.B. Knikelbein // Journal of Chemical Physics. – 1997. – V.107. – P.10555-10566.
3. **Gronert, W.** Structural properties of Ag/TiO_2 catalysts for acrolein hydrogenation / W. Gronert et al // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V.108. – P. 5709-5717.
4. **Fournier, R.** Theoretical study of the structure of silver cluster / R. Fournier // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V.115. – № 5. – P. 2165-2177.
5. **Liu, Z.F.** Ab initio molecular dynamics study on Ag_n ($n=4,5,6$) / Z.F. Liu et al // The European Physical Journal D. – 2000. – V.10. – P. 105-114.
6. **Perdew, J.** Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V.77. – P. 3865-3868.
7. **Bonacic-Koutecky, V.** Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag_n clusters: Predictions and interpretation of measured properties / V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V.98. – № 10. – P. 7982-7994.

УДК 621.3 621.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 - $Al(Cu)$, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ИСПАРЕНИЕМ

С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес
Институт электрофизики УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
sokovnin@iep.uran.ru

Аннотация: С помощью испарения импульсным электронным пучком в газе низкого давления и конденсации на холодный кристаллизатор получены нанопорошки оксида алюминия и $Al_2O_3-Al(Cu)$. Удельная поверхность порошков достигает $338 \text{ м}^2/\text{г}$. Рентгенофазовым анализом установлено образование в порошках α, γ, θ фаз оксида алюминия, а также аморфной компоненты. Изучены фазовые превращения в порошках до температуры 1400°C .

Ключевые слова: оксид алюминия, нанопорошки, электронный пучок, фазовые превращения.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения с помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме [1] нанопорошков (НП) на основе Al_2O_3 , легированных алюминием и медью и изучение их основных характеристик. Эти НП могут быть использованы для изготовления материалов оптоэлектронных приборов, в качестве ферромагнитного материала в устройствах спинтроники, в детекторах ионизирующих излучений.

НП получали при следующих параметрах установки Нанобим-2: ускоряющее напряжение – 40 кВ, ток пучка – 0,4 А, длительность импульса – 100 мкс, частота импульсов – 50-200 Гц, развертка пучка по поверхности мишени – 2 см^2 , время испарения – 30 мин, остаточное давление в испарительной камере – 4 Па.

Мишени в форме круглых дисков изготавливали из порошков: А-ІАМ ($\alpha-Al_2O_3$) (США) с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 8,8 \text{ м}^2/\text{г}$ и НП алюминия и меди, полученных методом электрического взрыва проволоки. Легирующие компоненты (1-5 масс.%) и порошок оксида алюминия механически перемешивали и из смесей прессовали круглые мишени диаметром 60 мм и высотой 10-15 мм. Осаждение НП производили на неохлаждаемые стеклянные подложки. По результатам микроскопического (ПЭМ – микроскоп JEM-2100 высокого разрешения), рентгено-фазового (РФА – дифрактометр X'PERT PRO) и химического (индуктивно связанная плазма (ICP), спектрометр iCAP 6300 Duo) анализов определены основные параметры НП. $S_{\text{ВЕТ}}$ НП оценена методом ВЕТ на установке TriStar 3000 V. Термический анализ НП методами дифференциально-сканирующей

калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) проводили на установке NETZSCH STA-409.

Анализы показали, что с увеличением концентрации меди в НП $Al_2O_3 - Cu$ размер S_{BET} уменьшается (см. Таблицу 1). Наибольшая величина поверхности получена для слабо слаболегированного НП состава $Al_2O_3 - 1,7$ масс. % Cu .

Таблица 1. Удельная поверхность НП Al_2O_3 и $Al_2O_3 - Al(Cu)$

Состав НП	Al_2O_3	$Al_2O_3 - Al$	Al_2O_3 -1,7 % Cu	Al_2O_3 -11,2 % Cu	Al_2O_3 -7,2 % Cu
$S_{BET}, m^2/g$	269,69	197,80	338,25	80,71	68,71

Результаты ICP (см. Таблицу 2) показали, что концентрация меди в НП оказалась выше, чем в мишенях, что связано с большим различием парциальных давлений меди и корунда, и наблюдается практически линейная зависимость для концентрации меди в НП от ее содержания в мишени.

Таблица 2. Состав мишеней и элементный состав НП $Al_2O_3 - Al(Cu)$ установленный методом ICP

Состав мишени	Определяемый элемент в НП ИЭП (масс.%)				
	Cu	$Fe \times 100$	$Cr \times 100$	$N \times 100$	Si
Al_2O_3 чистый	<0,02	6,07±1	0,30±0,01	<0,1	0,3857±0,1
Al_2O_3 + 1 масс.% Al	0,0086±0,0008	3,87±0,4	0,05±0,01	0,05±0,01	0,46±0,1
Al_2O_3 + 1 масс.% Cu	1,72±0,3	13,35±3	0,18±0,03	<0,01	0,5080±0,1
Al_2O_3 + 3 масс.% Cu	11,19±1,1	5,09±0,5	0,09±0,01	0,09±0,01	0,10±0,03
Al_2O_3 + 5 масс.% Cu	17,22±1,7	6,28±0,6	0,15±0,02	0,08±0,01	0,31±0,03

РФА установлено, что все НП содержат по три кристаллические фазы: $\alpha - Al_2O_3$ (корунд), $\gamma - Al_2O_3$ (кубическая) и $\theta - Al_2O_3$ (моноклинная) фазы (см. Таблицу 3). В НП, легированных Cu (11,19 и 17,22 масс.% Cu), обнаружена кристаллическая закись меди. Граница растворимости Cu в решетке Al_2O_3 не превышает 11,19 масс.% Cu . Во всех НП также присутствует аморфная компонента. По данным электронографии ПЭМ, аморфная компонента и кристаллические фазы распределены в НП $Al_2O_3 - 1,7$ масс.% Cu приблизительно поровну.

Наличие концентрационной зависимости периодов кристаллических решёток выявленных фаз от содержания меди в НП показывает, что в НП

образуются твёрдые растворы замещения (ионные радиусы алюминия $Al^{3+} = 0,59 \text{ \AA}$, $Cu^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$) (см. Таблицу 2). Наиболее сильные изменения наблюдается для низкотемпературной метастабильной гамма фазы оксида алюминия. По абсолютной величине периоды решётки гамма фазы значительно меньше их известных значений (см. Таблицу 4), наименьшие соответствуют не легированному или легированному алюминием порошку. Это можно объяснить наличием в НП большого количества кислородных вакансий, так как синтез проходил в условиях вакуума.

Таблица 3. Относительное содержание (ОС) кристаллических фаз и средние значения областей когерентного рассеяния (ОКР). В скобках указаны погрешности определения содержания фаз и ОКР в последнем знаке

Образец	$\alpha - Al_2O_3$ (корунд)		$\gamma - Al_2O_3$ (кубическая)		$\theta - Al_2O_3$ (моноклинная)		Cu_2O
	ОС, масс.%	ОКР, нм	ОС, масс.%	ОКР, нм	ОС, масс.%	ОКР, нм	
Al_2O_3	65 (3)	78 (2)	24(3)	21 (2)	11 (3)	≈30	-
$Al_2O_3 - Al$	64 (3)	68 (2)	25(3)	26 (2)	11 (3)	≈40	-
$Al_2O_3 - 1,72Cu$	28 (3)	75 (3)	45(3)	32 (2)	27 (3)	≈20	-
$Al_2O_3 - 11,19Cu$	60	45	23	28	15	≈25	2
$Al_2O_3 - 17,22Cu$	55	43	26	28	16	≈25	3

Таблица 4. Периоды решеток фаз в НП $Al_2O_3-Al(Cu)$. В скобках указаны погрешности определения периодов решетки(градусов) в последнем знаке

Образец	$\alpha - Al_2O_3$		$\gamma - Al_2O_3$	$\theta - Al_2O_3$			в, град
	а, Å	с, Å	а, Å	а, Å	б, Å	с, Å	
Al_2O_3	4,761 (2)	13,003 (5)	7,918 (4)	11,83 (7)	2,92 (1)	5,63 (2)	103,9 (1)
$Al_2O_3 - Al$	4,759 (2)	12,993 (5)	7,905 (4)	11,84 (7)	2,91 (1)	5,61 (2)	103,8 (1)
$Al_2O_3 - 1,72Cu$	4,759 (2)	12,987 (5)	7,909 (4)	11,96 (7)	2,92 (1)	5,58 (2)	103,8 (1)
$Al_2O_3 - 11,19Cu$	4,770 (5)	12,997 (7)	7,914 (6)	11,87 (7)	2,91 (1)	5,62 (1)	103,8 (1)
$Al_2O_3 - 17,22Cu$	4,761 (5)	13,024 (7)	7,930 (4)	11,88 (7)	2,92 (1)	5,63 (1)	103,8 (1)
Литературные данные	4,7587	12,9929	7,939	11,813	2,906	5,625	104,1
PDF-2 (№ карточки)	00-046-1212		00-050- 0741	00-023-1009			

По данным ПЭМ НП $Al_2O_3 - Al(Cu)$ содержат в своем составе крупные бесформенные и сферические частицы размером до 10 микрон,

(скорее всего это осколки мишени), бесформенные аморфные частицы размером от 40 нм до 1 мкм, у которых картина электронной дифракции выделенной области представляет собой характерное гало, цепочки частиц размером 50-70 нм (рис. 1а, левый) каждая из которых представляет собой агрегаты из частиц размером около 5 нм (рис. 1, правый, на вставке показано увеличенное изображение выделенного фрагмента на рис. 1, левый), кристаллиты, покрытые аморфным слоем толщиной от 2 до 10 нм.

Термограммы ДСК (нагрев-охлаждение) и ТГ нанопорошков Al_2O_3 и $Al_2O_3 - Al(Cu)$ приведены на рис. 2-4. Скорость нагревания и охлаждения образцов во всех опытах составляла $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На кривой нагрева ДСК (рис. 2) видно, что при температуре $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ (T_3) с поверхности НП начинается испарение адсорбированной воды, которое завершается окончательно при температуре выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Рекристаллизация аморфной компоненты НП начинается при температуре около $410\text{ }^\circ\text{C}$ (T_1), далее идет ряд неидентифицированных полиморфных превращений, которые завершаются мощным эндотермическим пиком при температуре около $1070\text{ }^\circ\text{C}$ (T_2).

Вероятнее всего этот пик связан с превращением θ -фазы в α -фазу Al_2O_3 , так как на кривой охлаждения ДСК НП Al_2O_3 (здесь не приводится) никаких превращений не обнаружено, что свидетельствует об окончательном превращении исходного многофазного порошка в порошок, состоящий только из α -фазы Al_2O_3 . Общая потеря массы НП при нагреве до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ составила 18,9%.

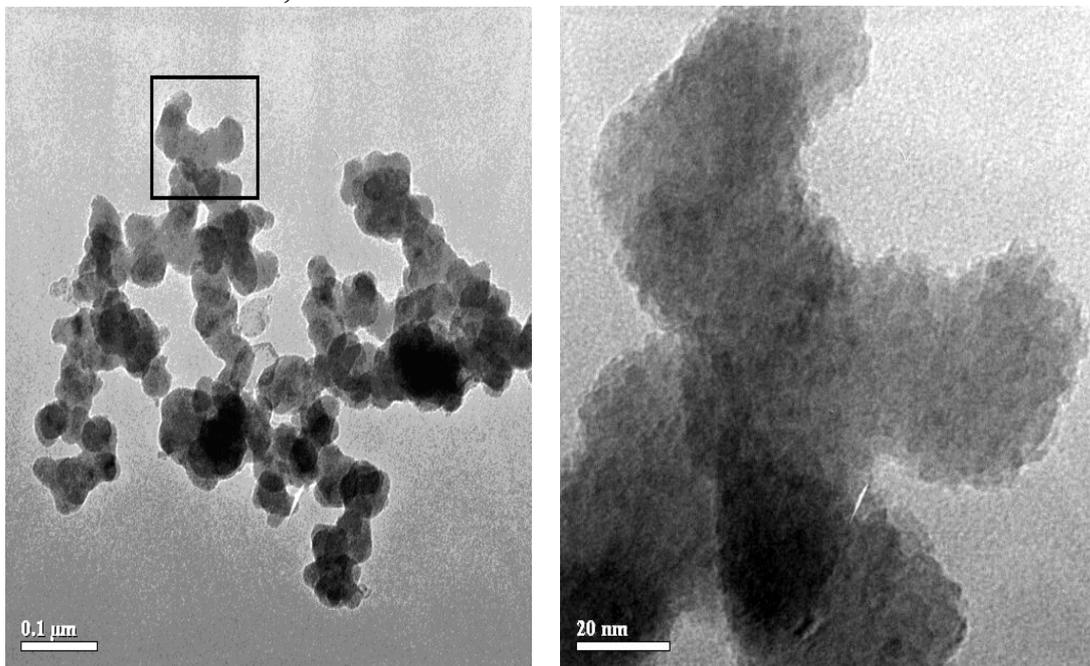


Рис. 1. Цепочки аморфных частиц (НП $Al_2O_3 - 1,7\text{ масс.}\%Cu$) (слева), агрегаты частиц размером около 5 нм (НП $Al_2O_3 - 1,7\text{ масс.}\%Cu$) (справа)

Из кривой ДСК (см. рис. 3) НП легированного Al видно, что испарение воды начинается при температуре около $50\text{ }^{\circ}C$ (T_3) и заканчивается при температуре около $850\text{ }^{\circ}C$, что подтверждается прекращением убыли массы образца на кривой ТГ (T_4). Легирование Al приводит к снижению температуры рекристаллизации аморфной компоненты до $370\text{ }^{\circ}C$ (T_1 на кривой ДСК).

После ряда неидентифицированных полиморфных превращений, завершившихся при температуре выше $1000\text{ }^{\circ}C$, на кривой нагрева ДСК наблюдается слабый эндотермический пик при температуре около $1070\text{ }^{\circ}C$ (T_2), который, вероятнее всего, можно отнести к превращению θ -фазы в α -фазу Al_2O_3 , т.к. из кривой DSC охлаждения образца видно, что при охлаждении с образцом ничего не происходит, что подтверждает завершение превращения исходного многофазного образца в однофазный- α -фазу Al_2O_3 . Изменение массы образца при нагреве до $1400\text{ }^{\circ}C$ составило $15,2\%$.

Более сложная картина фазовых превращений (см. рис. 4) наблюдается в образце Al_2O_3 легированном медью ($1,7\text{ масс.}\% Cu$). При температуре T_3 ($\sim 50\text{ }^{\circ}C$) из НП начинается испарение адсорбированной воды, которое заканчивается при температуре T_7 ($930\text{ }^{\circ}C$ с прекращением потери массы на кривой ТГ. Далее, при достижении T_2 ($375\text{ }^{\circ}C$) наблюдается слабый эндотермический пик, который можно отнести, как к испарению воды, так и к началу процесса рекристаллизации аморфной компоненты.

Эндотермический пик при температуре T_1 ($\sim 545^{\circ}C$) однозначно относится к процессу рекристаллизации аморфной компоненты, так как температуры возможных полиморфных превращений у Al_2O_3 существенно выше. Эндотермические пики при температурах T_4 ($\sim 885\text{ }^{\circ}C$) и T_5 ($1140\text{ }^{\circ}C$) вызваны неидентифицированными полиморфными превращениями.

Мощный экзотермический пик на кривой охлаждения ДСК при температуре T_7 ($930\text{ }^{\circ}C$) указывает на неполное превращение легированного медью НП в α -фазу Al_2O_3 и возможное образование неизвестной фазы в системе $Al_2O_3 - Cu$. После нагрева НП до $1400^{\circ}C$ РФА установлено, что основной фазой в $Al_2O_3 - Cu$ является корунд – $\alpha - Al_2O_3$. Его содержание $>96\%$, периоды решётки (в гексагональной установке) $a = 4,759\text{ \AA}$, $c = 12,991\text{ \AA}$, средний ОКР $> 200\text{ нм}$. Содержание неидентифицированной фазы $\approx 4\text{ масс.}\%$, убыль массы порошка после нагрева составила $20,2\%$.

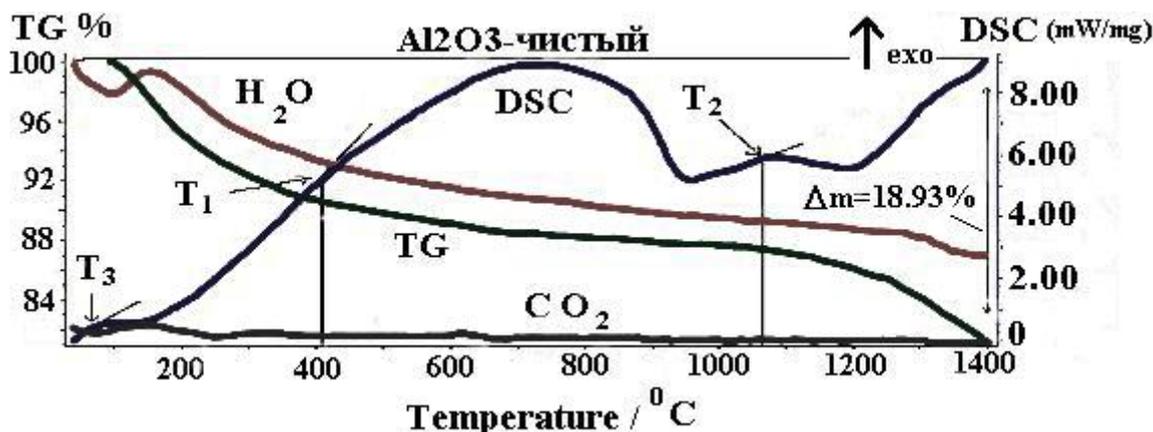


Рис. 2. Кривые нагрева синхронного DSC-TG анализа нанопорошка Al_2O_3 в диапазоне 40-1400 °C

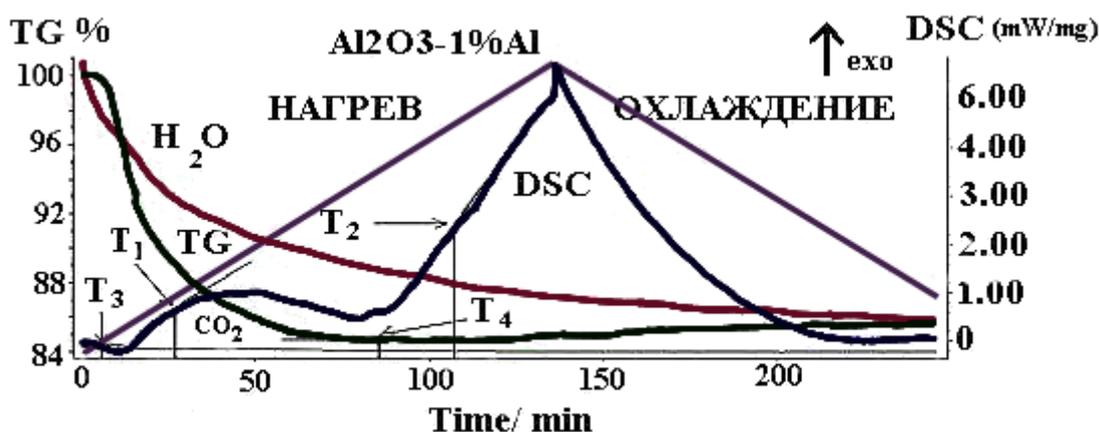


Рис. 3. Кривые нагрева и охлаждения синхронного ДСК-ТГ анализа нанопорошка $Al_xO_y - Al$ в диапазоне 40-1400 °C

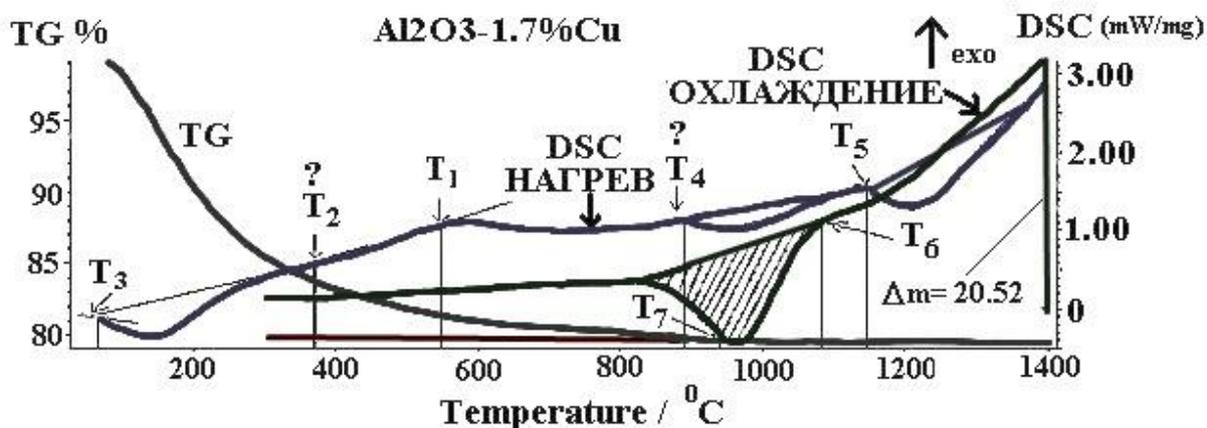


Рис. 4. Кривые нагрева и охлаждения синхронного ДСК-ТГ анализа нанопорошка $Al_2O_3 - Cu$ (1,7 масс.%) в диапазоне 40-1400 °C

Таким образом, после отжига до 1400 °C полное превращение в корунд наблюдается в порошках чистого Al_2O_3 и легированном Al . В НП

легированном медью происходит частичная стабилизация корунда с образованием неизвестной фазы. Кроме того, легирование существенно влияет на значения температуры рекристаллизации аморфной компоненты порошков: алюминий снижает на 40°C , а медь повышает на 135°C температуру рекристаллизации НП по сравнению с нелегированным порошком.

Отметим, что наноразмерное состояние НП $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{Cu})$ отразилось также на их магнитных и катодолюминесцентных характеристиках, что показано нами ранее в [2].

Авторы признательны м.н.с. Деминой Т.М. за измерение удельной поверхности, к.х.н. Москаленко Н.И. за проведение химического анализа, к.ф-м.н. Медведеву А.И. за РФА анализ НП.

Библиографический список:

1. Ильвес, В.Г. Использование импульсного электронного пучка для получения нанопорошков оксидов / В.Г. Ильвес, Ю.А. Котов, С.Ю. Соковнин, С.К. Rhee // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №9-10. – С. 96-101.
2. Ильвес, В.Г. Физические характеристики нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{Cu})$, полученных электронно-лучевым испарением мишени / В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, С.Ю. Соковнин, А.В. Спирина, М.А. Уймин // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №2. – С. 65-70.

УДК 532.6:546.22

РАСЧЕТ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров

Тверской государственный университет

170002, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: На основе температурной зависимости внутренней энергии получены размерные зависимости теплоты плавления нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Моделирование осуществлялось методом Монте-Карло, взаимодействие между атомами задавалось многочастичным потенциалом Гупта.

Ключевые слова: *теплота плавления, фазовый переход, скин-слой, наночастицы металлов.*

Введение

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [1–3], в том числе из-за появления размерных эффектов их физических и химических свойств. Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования свободных кластеров и наночастиц, т.е. не находящихся в той или иной конденсированной среде (матрице). Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [4] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности [5–7]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы также привлекают в последнее время возрастающий интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [8–10]. Таким образом, использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физико-химических свойств, в том числе термодинамических свойств. Для кластеров и наночастиц характерна дискретная структура энергетических уровней. Кроме того, они характеризуются большой величиной отношения поверхности к объёму (т.е. поверхностные атомы имеют меньше соседних атомов и поэтому они менее связаны и менее ограничены в их тепловом движении) именно поэтому кластеры и наночастицы характеризуются особыми свойствами, которые отличны как от свойств составляющих их отдельных частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. Поэтому многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в

том числе температура и теплота плавления, подвержены влиянию указанных эффектов [11]. Температура и теплота плавления кластеров и наночастиц – важные физические параметры, представляющие большой интерес для научных и практических применений. В то же время определение температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц сталкивается с большими трудностями. Разработанные для определения этих параметров экспериментальные методы более подробно рассматриваются в обзоре [12]. Разработанные методы измерения температуры плавления кластеров (метод дифракции электронов, оптические, калориметрические и масс-спектрометрические методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру плавления кластеров. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). Причём в этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

Фазовый переход твёрдое тело – жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах и наночастицах являются:

- сосуществование двух фаз в определённой области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия;
- представление фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения;
- возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления.

Температура и теплота плавления кластеров уменьшаются с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ($N \leq 200$) может наблюдаться сильная зависимость температуры и теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости [13, 14]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую температуру и теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. При этом теплота плавления некоторых кластеров может превышать таковую для макроскопического образца, что отражает более высокую прочность структуры [15]. Необходимо также отметить, что в отличие от макроскопических систем для кластеров и наночастиц фазовый переход плавление – кристаллизация происходит в некоторой области температур.

В данной работе нами методом Монте-Карло проведено моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта различного размера. Целью настоящей работы является определение температур плавления и кристаллизации нанокластера, а также теплоты его плавления и соответственно построение их размерных зависимостей.

Методика эксперимента и результаты

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. В настоящее время, при расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [16, 17]. Как и другие металлические потенциалы потенциал Гупта является многочастичным и зависит от локальной плотности.

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

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

где r_{ij} – расстояние между парой атомов с номерами i и j . Параметры потенциала $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$ атомов золота, меди, алюминия и кобальта взяты из работ [17-19] (см. Таблицу 1). Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [20], построенная на основе алгоритма Метрополиса [21]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц.

Таблица 1. Значения параметров потенциалов Гупта

Параметры	<i>Au</i> [17]	<i>Cu</i> [17]	<i>Al</i> [18]	<i>Co</i> [19]
$\mathcal{G}, \text{эВ}$	0,206	0,0855	0,1221	0,0950
P	10,229	10,960	8,612	11,604
$D, \text{Å}$	2,884	2,556	2,8637	2,497
$\zeta, \text{эВ}$	1,790	1,224	1,316	0,0950
Q	4,036	2,278	2,516	2,286

При построении атомистической модели наночастиц диаметра D был использован следующий алгоритм:

- 1) строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами 90° ;
- 2) выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D . Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц.

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 ΔU – разность полных энергий (1), соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования L выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ($D/L = 10$).

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 (1). Шаг температуры и в том и другом случае был выбран ~ 7 К, 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.

Результаты и обсуждение

В данной работе были получены калорические кривые для нанокластеров золота [22], алюминия, меди и кобальта. Характерный вид таких зависимостей представлен на рис. 1 для нанокластера алюминия. Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = k_B N_A \Delta U, \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, ΔU – энергия, необходимая для разрушения кристаллической структуре при температуре соответствующей началу плавления [13], $r \propto N^{1/3}$.

Для нанокластеров металлов можно говорить о наличие гистерезиса температур плавления и кристаллизации [23, 24]. На рис. 2-5 представлены размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров

золота, алюминия, меди и кобальта.

Рассмотрим существующие аналитические выражения для теплоты испарения, которыми описываются экспериментальные кривые для наночастиц. В частности в одной из первых экспериментальных работ [25] методом микрокалориметрии наблюдалось нелинейное уменьшение теплоты плавления при одновременном понижении температуры плавления для наночастиц металлов (олова). В работе [26] понижение температуры плавления наночастиц олова регистрировалось при помощи дифракции рентгеновских лучей. В более поздней работе [27] тем же методом измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления H для наночастиц In (размер 1-10 нм), конденсированных на подложку SnN . Получено, что величина H уменьшается от 30 Дж/г для частиц радиусом 10 нм до 10 Дж/г при размерах порядка 1,5 нм. Характерно, что полученная зависимость $H(r)$ равно как и зависимость $T_{melt}(r)$ близка к линейной в координатах $H(r) - 1/r$.

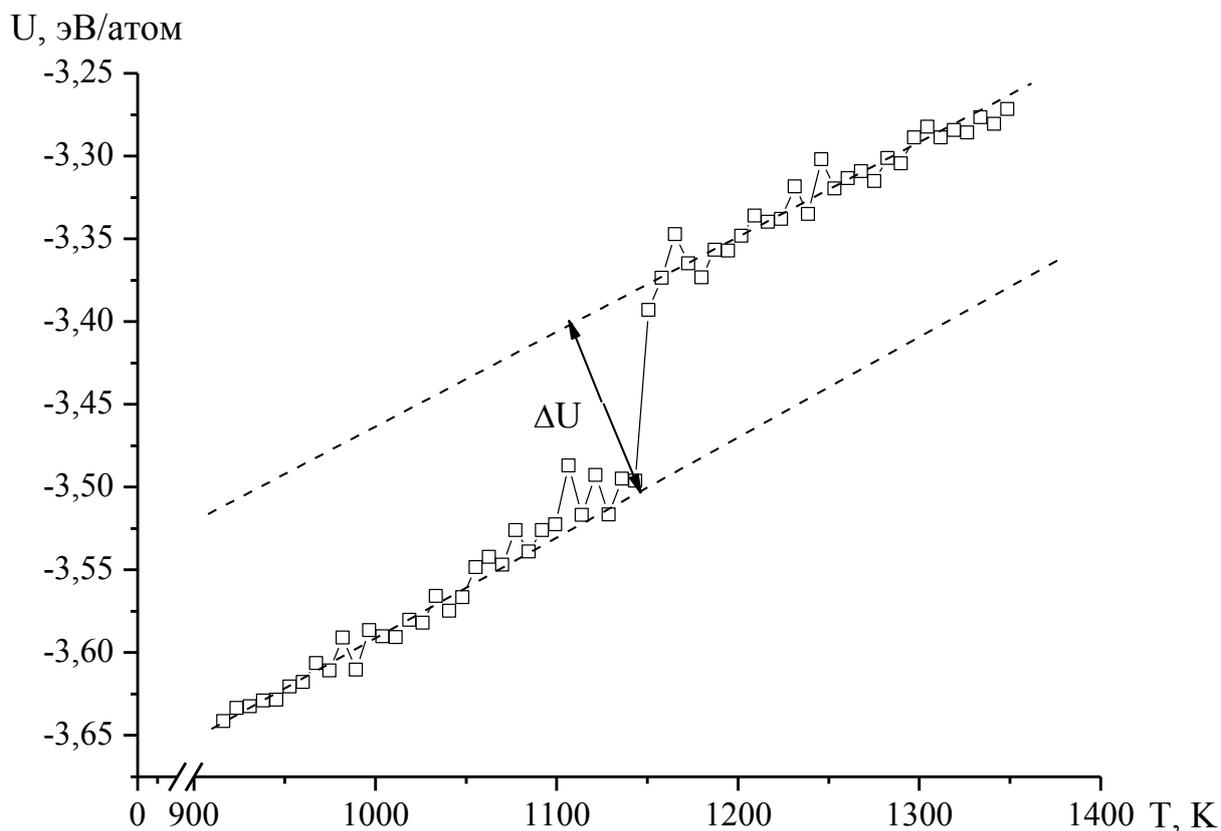


Рис. 1. Характерный вид скачка потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров вблизи точки фазового перехода

В работе [28] использовался достаточно упрощенный, однако позволяющий сделать качественные выводы, подход для теоретического

описания размерной зависимости температуры плавления и ее связи с размерной зависимостью температуры кристаллизации:

$$T_c(r) = T_m(r) - \Delta T(r), \quad (4)$$

где $\Delta T(r)$ – размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется как

$$\Delta T(r) = \Delta T^{bulk} H(r) / H^{bulk}. \quad (5)$$

Здесь $\Delta T^{bulk}(\infty) = 0, 2T_m^{bulk}$ [29], $H(r)$, H^{bulk} – размерная зависимость и макроскопическое значение теплоты плавления. Таким образом, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров должны совпадать по виду. Однако, важно отметить в рамках приближения «скин-слоя» [29], определяющее влияние на вид размерной зависимости теплоты плавления будет оказывать величина скин-слоя δ (здесь $r_0 = (3-d)a$ – характерный размер объекта, d размерность объекта, a – эффективный диаметр):

$$H(r) / H^{bulk} = T_m(r) / T_m^{bulk} \left[1 - ((r + \delta) / r_0 - 1)^{-1} \right]. \quad (6)$$

Анализируя размерные зависимости молярной теплоты плавления для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта (рис. 2-5) с использованием результатов работы [30] о характере взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц для ряда металлов можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластера магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера. При этом вид размерной зависимости теплоты плавления в достаточно грубом приближении может быть описан соотношениями вида [31]:

$$H(r) = H^{bulk} [1 - t/r]^3, \quad (7)$$

здесь параметр t по своему смыслу близок к величине скин-слоя δ , но авторы работы [31] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными. Однако на наш взгляд аналитические выражения, полученные в работах [27,32], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя δ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы (наночастицы, нанотрубки, нанопленки), а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления.

Таким образом, последовательный учет всех вышеперечисленных факторов может объяснить получаемое при моделировании не достаточно плавное поведение размерных зависимостей теплоты плавления.

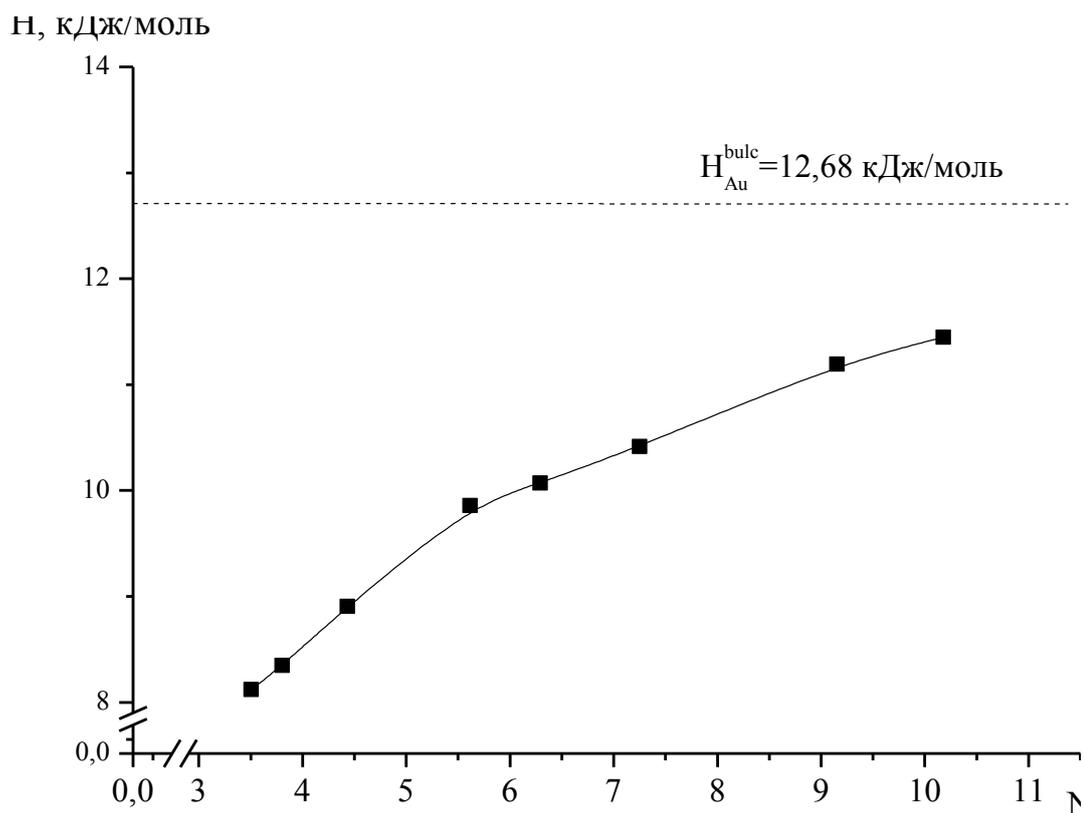


Рис. 2. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров золота

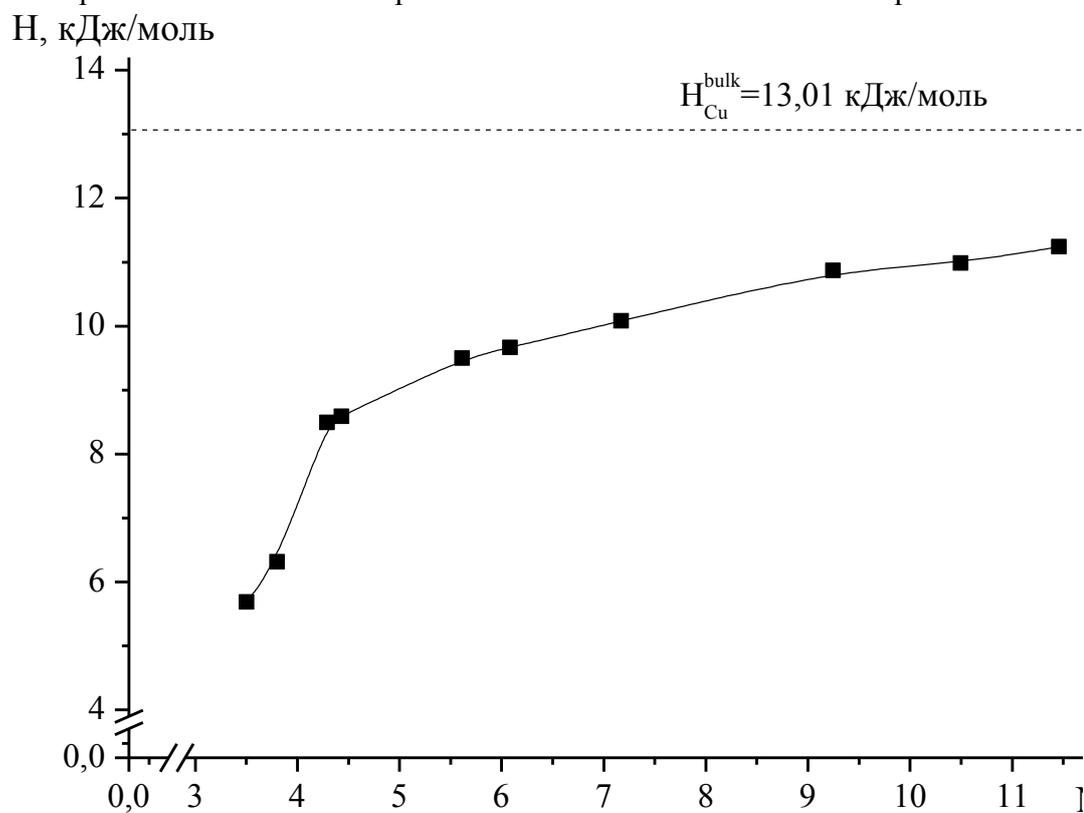


Рис. 3. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров меди

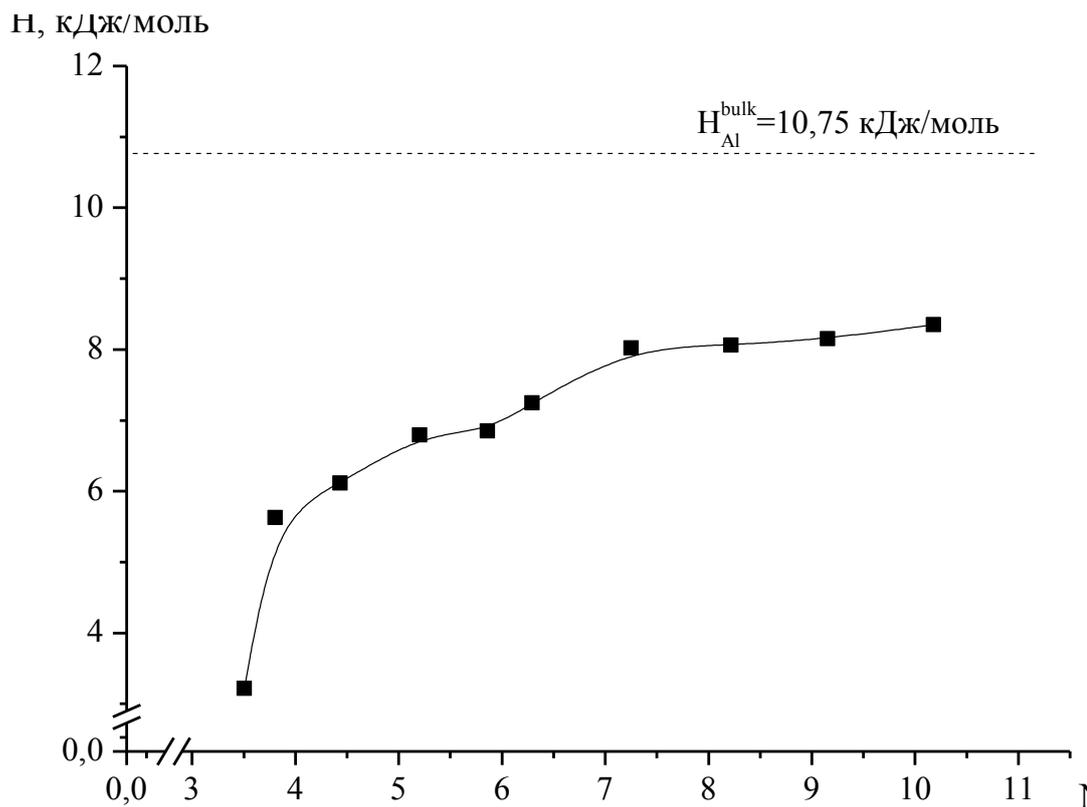


Рис. 4. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров алюминия

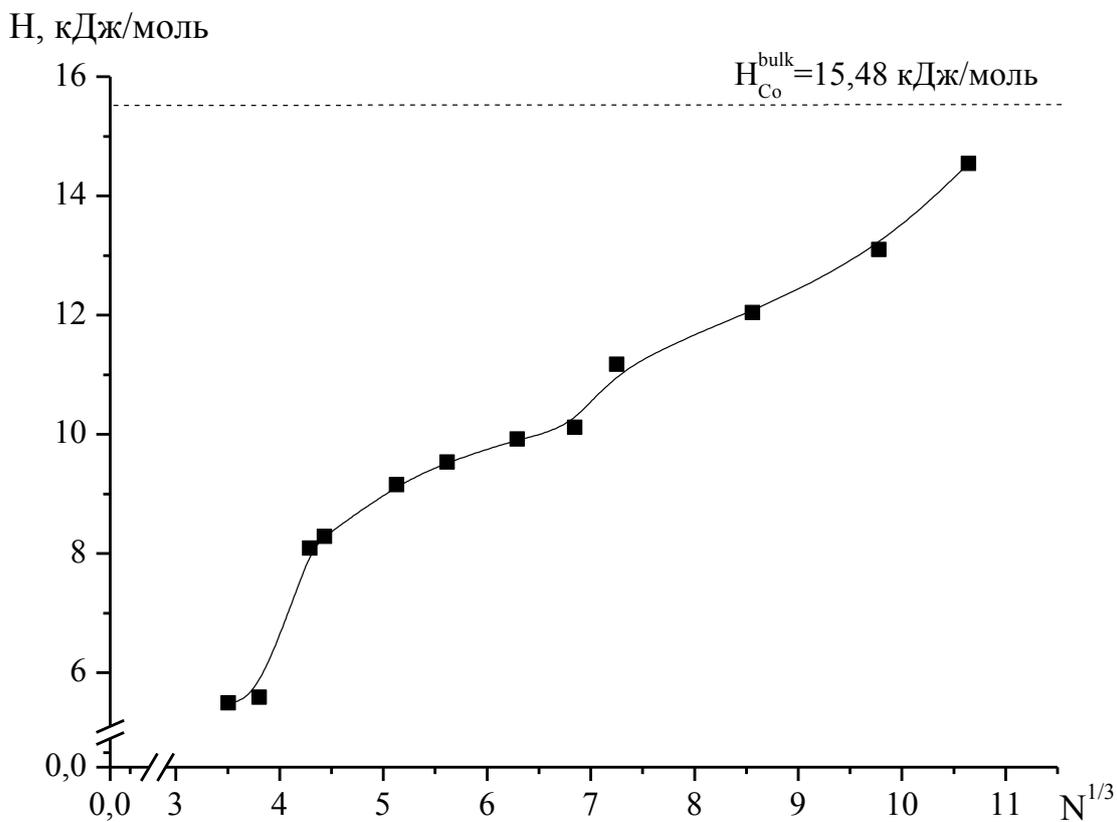


Рис. 5. Размерная зависимость молярной теплоты плавления нанокластеров кобальта

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, а также гранта РФФИ (№ 09-03-00671-а)

Библиографический список:

1. **Непийко, С.А.** Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непийко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 216 с.
2. **Петров, Ю.И.** Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров – М.: Наука, 1986. – 367 с.
3. **Нагаев, Э.Л.** Малые металлические частицы. / Э.Л. Нагаев // Успехи физических наук. 1992. – Т. 162. – № 9. – С. 49-124.
4. **Edelstein, A.S.** Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications / A.S. Edelstein, R.C. Cammarata – London: Institute of Physics Publishings, 1998. – 596 p.
5. **Jauho, A.P.** Frontiers in nanoscale science of micron/submicron devices / A.P. Jauho, E.V. Buzaneva // NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences. – Kluwer Academic Publishers, 1995. – V. 328. – 554 p.
6. **Смирнов, Б.М.** Генерация кластерных пучков / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 6. – С. 609-648.
7. **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.
8. **Moro, R.** Spin Uncoupling in Free Nb Clusters: Support for Nascent Superconductivity / R. Moro, S. Yin, X. Xu, W.A. Heer // Physical Review Letters. – 2004. – V. 93. – №8. – P. 086803-1-086803-4.
9. **Andersen, K.E.** Origin and temperature dependence of the electric dipole moment in niobium clusters / K.E. Andersen, V. Kumar, Y. Kawazoe, W.E. Pickett // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – №12. – P. 125418-1-125418-14.
10. **Xu, X.** Nonclassical dipoles in cold niobium clusters / X. Xu, S. Yin, R. Moro, A. Liang, J. Bowlan, W.A. Heer // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – №8. – P. 085429-1-085429-6.
11. **Макаров, Г.Н.** Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации / Г.Н. Макаров // УФН. – 2008. – Т. 178. – №4. – С. 337-376.
12. **Макаров, Г.Н.** Экспериментальные методы определения температуры плавления кластеров и наночастиц / Г.Н. Макаров // УФН. – 2010. – Т. 180. – №2. – С. 185-207.
13. **Schmidt, M.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland // Nature. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
14. **Kusche, R.** Melting of free sodium clusters / R. Kusche et al // European Physics Journal D. – 1999. – V. 9. – № 1-4. – P. 1-4.
15. **Breaux, G.A** Hot and solid gallium clusters: too small to melt / G.A. Breaux et al // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – № 21. – P. 215508-1-215508-4.
16. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – №. 12, – P. 6265-6270.
17. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster / N.T. Wilson, R.L. Johnson // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
18. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P.22-33.

19. **Zhan, L.** Fast stochastic global optimization methods and their applications to cluster crystallization and protein folding / L. Zhan // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. – Waterloo, Ontario, Canada, 2005. – 137 p.
20. **Жеренкова, Л.В.** Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // Коллоидный журнал. – 2007. – Т.69. – №6. – С. 753-765.
21. **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.
22. **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.
23. **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 (в печати).
24. **Sondergard, E.** Measurement of the wetting angle of nanoparticles using surface melting / E. Sondergard et al // Surface Science. – 1997. – V. 388. – P. L1115- L1120.
25. **Bachels, T.** Melting of isolated tin nanoparticles / T. Bachels, H.J. Guntherodt, R Schafer // Physical Review Letter. – 2000. – V. 85. – №6. – P. 1250-1253.
26. **Depero, L.E.** Melting of nanostructured Sn probed by in-situ x-ray diffraction / L.E. Depero, E. Bontempi, L. Sangaletti, S. Pagilara // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – №3. – P. 1400-1403.
27. **Zhang, M.** Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements. / M. Zhang et al // Physical Review B. – 2000. – V.62. – №15. – P. 10548-10557.
28. **Zhang, Z.** Size effect on the freezing temperature of lead particles / Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – V. 19. – P. 1893-1895.
29. **Gladkikh, N.T.** Nachweis grofier Schmelzpunkt serniedrigungen bei diinnen Metallschichten / N.T. Gladkikh, R. Neidermayer, K. Spiegel // Physica Status Solidi. – 1966. – V.15. – №1. – P. 181-192.
30. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №5. – С. 109-112.
31. **Lai, S.L.** Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai et al // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – № 1. – P. 99-102.
32. **Zhang, Z.** Size effect on the freezing temperature of lead particles. / Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – V. 19. – P. 1893-1895.

УДК 546.34:548.55:004.942

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И КЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

О.Р. Стародуб, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин
*Учреждение российской академии наук Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, Апатиты, Академгородок, 26 а
starodub@chemy.kolasc.net.ru*

Аннотация: На качественном уровне выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе стехиометрического кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$). Показано, что наиболее выгодной по энергии оказывается кластер с соотношением $Li/Nb = 0,98$, что соответствует экспериментальным данным по выращиванию кристаллов с K_2O .

Ключевые слова: ниобат лития, моделирование, кластеры, вакансионные модели.

Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития и твердые растворы на его основе с кислородно-октаэдрической структурой находят широкое применение в современной электронной технике [1-3]. От других нелинейно-оптических материалов сегнетоэлектрические кристаллы с кислородно-октаэдрической структурой отличаются высокими электрооптическими и нелинейно-оптическими коэффициентами, а также более широким спектром пропускания в видимой области. Характерной особенностью таких кристаллов является то, что их физические характеристики определяются, главным образом, октаэдрами VO_6 (V – основной или примесный катион), т.е. состоянием упорядочения структурных единиц (основных или примесных катионов и вакансий в катионной подрешетке). Возможность управления физическими свойствами в широких пределах путем варьирования состава (типа легирования и стехиометрии) является одним из важнейших преимуществ кристаллов с кислородно-октаэдрической структурой. К числу свойств, наиболее сильно зависящих от состава, относится фоторефрактивный эффект. Существование этого эффекта обуславливает две альтернативные практические задачи: поиск путей его подавления (т.е. получение нефоторефрактивных материалов) и оптимизация фоторефрактивных свойств. Обе эти задачи также тесно связаны с изучением упорядочения структурных единиц катионной подрешетки [4-6].

В кристаллах ниобата лития весьма часто наблюдается наличие точечных дефектов, что приводит к изменению оптических и фоторефрактивных свойств кристалла. Дефекты вызваны внедрением в

кристаллическую решетку ниобата лития ионов различных металлов, а также отклонением состава самого кристалла от стехиометрического, вследствие чего наблюдается избыток ионов ниобия, которые замещают, в том числе, и позиции ионов лития [3, 4].

Кристаллохимия развивается в настоящее время в двух направлениях. Первое направление – это создание высокооднородных кристаллов в качестве оптических преобразований. Второе направление – это изучение структурированности кристалла (кластеры, фракталы, наноразмерные микронеоднородности), как единственная возможность увязать кристаллохимию с областью нанотехнологий – наиболее передовым, перспективным и значимым современным и фьючерсным направлением.

В настоящее время компьютерное моделирование является передовым, мощным и наиболее дешевым инструментом исследования, потому что стоимость даже современного мощного персонального компьютера неизмеримо ниже, чем стоимость экспериментальных установок. Компьютерное моделирование оказывается незаменимым инструментом при решении таких задач, целью которых является оптимизация тех или иных материалов под заданное приложение. Большое преимущество при этом заключается в том, что, рассчитывая сравнительные характеристики различных объектов, можно обойтись без необходимости их реального синтеза, который часто является слишком дорогостоящей задачей, чтобы отбор можно было произвести на основании реальных измерений.

В этой связи компьютерное моделирование структурных искажений кислородно-октаэдрических кластеров в кристаллах ниобата лития имеет чрезвычайно актуальное практическое значение, поскольку позволяет достаточно просто и наглядно исследовать структурное строение кластеров, структурные искажения, а также кластеры с различными примесными ионами. К тому же, на основании данных, полученных в результате компьютерных расчетов, становится возможным прогнозирование поведения кристалла и его свойств при изменении стехиометрии и легировании.

Доннерберг (1989) и Зотов (1994) [7, 8] первые создали сложные вакансионные модели – так называемые, сплит-модели. Однако на тот момент не было экспериментальных методов для подтверждения этих моделей. Впоследствии с развитием компьютеров появился полнопрофильный рентгеноструктурный анализ, позволяющий определить координаты атомов в поликристаллах и появилась возможность сравнивать данные расчетов на компьютерных моделях с данными рентгеноструктурного анализа [3, 9]. В то же время рентгеноструктурный

анализ позволяет выявить только усредненное распределение примесей по объему кристалла, поэтому получаемая информация является усредненной по облучаемому в процессе рентгенографического эксперимента объему образца, вследствие чего проведение компьютерного моделирования структурного беспорядка кластеров с различными точечными дефектами весьма актуально с точки зрения изучения реальной структуры кристалла.

В настоящей работе исследовалось явление упорядочения структурных искажений кислородно-октаэдрических кластеров кристалла ниобата лития в рамках полуклассической атомистической модели. В работе [10] нами было выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития ($LiNbO_3$) в зависимости от состава, а также полученные результаты сопоставлены с данными вакансионных моделей.

Структура кристалла ниобата лития

Кристалл ниобата лития принадлежит к структуре псевдоильменита, состоящей из шести планарных рядов атомов кислорода в искаженной гексагональной структуре с плотнейшей упаковкой [4]. Цепи искаженных кислородных октаэдров, имеющих общие грани, вытянуты вдоль полярной оси Z . В полярной сегнетоэлектрической фазе (РЗс) ион Li^+ смещен вдоль оси Z относительно кислородной плоскости на 0.44 \AA , а ион Nb^{5+} - на 0.26 \AA . В результате этого в структуре полярной фазы кислородные октаэдры на $1/3$ заполнены ионами Li^+ , на $1/3$ ионами Nb^{5+} и на $1/3$ пусты, так что структура $LiNbO_3$ вдоль направления Z может быть представлена в виде цепочки $Li-Nb-\square \dots Li-Nb-\square \dots$, где \square - пустой кислородный октаэдр (иногда называемый вакансией). Октаэдр, занятый катионом Li^+ больше октаэдра, занятого катионом Nb^{5+} : расстояния между ионом Li^+ и ближайшими ионами кислорода составляют 206.8 и 223.8 пм, тогда как соответствующие расстояния для иона Nb^{5+} составляют 188.9 и 211.2 пм соответственно. Большой размер литиевого октаэдра качественно объясняет характер вхождения различных примесных ионов в решетку $LiNbO_3$.

Согласно фазовой диаграмме ниобата лития [4] структура кристалла устойчива в области концентрации Li_2O от 47 до 50 мол.%, причем расплав конгруэнтного состава соответствует концентрациям окислов 48.45 мол.% Li_2O и 51.55 мол.% Nb_2O_5 (то есть соотношению $[Li_2O]/[Nb_2O_5] \approx 0,946$). Кристаллы конгруэнтного состава ($Li/Nb = 0,946$) обладают наилучшей однородностью распределения параметров физических свойств по объему, и, поэтому, именно они обычно используются в практике. Конгруэнтные

кристаллы характеризуются дефицитом по литию (около 6 мол.%), то есть изначально содержат значительное число структурных («собственных») дефектов [3, 4]. Однако ряд применений и фундаментальных задач требует выращивания «бездефектных», то есть в данном контексте кристаллов стехиометрического и близкого к стехиометрическому состава.

Точечные дефекты, и кластеры, существующие в кристалле ниобата лития, оказывают значительное влияние на его оптические свойства [4]. При изменении отношения Li/Nb и легировании изменяется структура катионной подрешетки кристалла, которая в свою очередь характеризуется высокой концентрацией дефектов в расположении основных и примесных структурных единиц. При ассоциации точечных дефектов в подрешетке могут образовываться кластеры, размер которых составляет несколько элементарных ячеек (нанообъекты). Они нарушают трансляционную инвариантность структуры кристалла без изменения общей симметрии элементарной ячейки.

Методика расчетов

Были выполнены расчеты полной энергии взаимодействия в кислородно-октаэдрическом кластере и выявлены ионы, «мешающие» равновесию системы, так называемые «критические» атомы. Каждый атом рассматривался как точечный заряд. Данные для расчетов брались из опубликованных результатов рентгеноструктурного анализа, проведенного в Петрозаводском университете [3, 9]. Программа позволяет минимизировать энергию кластера за счет удаления тех ионов («критических» атомов), у которых энергия взаимодействия с соседними ионами положительна. Работа программы завершается тогда, когда удалены либо все «критические» атомы, либо оставшиеся «критические» атомы при их удалении из кластера повышают общую энергию кластера, то есть делают его менее стабильным.

Таким образом, моделируются дефекты в структуре кристалла. Однако данная программа не рассчитана для исследования кислородно-октаэдрических кластеров в таких сильно разупорядоченных структурах, как ниобат лития. Поэтому нами был дополнительно разработан специальный пакет программ, позволяющий учитывать структурные дефекты в катионной подрешетке, а также геометрические искажения кислородных октаэдров. Это позволило уточнить расположение ионов ниобия в кислородных октаэдрах и расстояния $Nb-O-Nb$.

Для моделирования упорядочения структуры кристалла был использован созданный нами комплекс программ, который позволил минимизировать энергию кластеров за счет движения или удаления «критических» атомов. Здесь также «критическими» считаются те атомы,

суммарная энергия парных взаимодействий которых с другими атомами положительна. Любое движение или удаление «критических» атомов должно приводить к понижению энергии кислородно-октаэдрического кластера. В результате расчетов были получены данные, по которым был произведен сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии [10].

На следующем этапе эталонный кластер строился с использованием кислородных октаэдров, а не элементарных ячеек, поскольку при построении эталонного кластера с помощью трансляций элементарных ячеек, модельный кластер получается с неполными, разорванными, октаэдрами. Рост кристалла ниобата лития происходит от октаэдра к октаэдру и, чтобы сформировать нужную нам структуру, используются все те же элементарные ячейки, но кислородные октаэдры достраиваются до полных октаэдров. В каркас из незаполненных кислородных октаэдров помещаются катионы лития и ниобия и вакансии, тем самым структура такого кластера изначально не является стехиометрической. При этом используются три варианта заброса: способ перебора, избирательный заброс, случайный заброс. Заброс того или иного атома или вакансии можно производить в любую позицию в октаэдре, но по умолчанию заброс катионов или вакансии производится в центр октаэдра. При забросе катионов и вакансий способом перебора строятся все возможные варианты модельных кластеров. Такой способ предпочтительно использовать при малом размере кластера. Избирательный заброс катионов и вакансий заключается в том, что перед забросом катиона или вакансии, производится оценка энергии всех незанятых октаэдров вместе с этим катионом или вакансией и выбирается тот октаэдр, энергия которого оказывается минимальной. Подобный способ заброса используется при кластерах средних размеров. Когда же размер кластера велик, то ни первый, ни второй способ не подойдут из-за больших затрат расчетного времени, поэтому используется случайный заброс.

Результаты и обсуждение.

Была проведена серия вычислений на основе оптимизации модельного кластера кристалла ниобата лития с изначально взятым стехиометрическим соотношением Li/Nb . Размер взятого кластера 5035 атомов, в нем задано 1007 атомов лития и 1007 атомов ниобия, а также 311 вакансий. После оптимизации и удаления «критических» атомов, получено соотношение Li/Nb , приведенное в Таблице 1. После каждой минимизации были получены значения энергии кластера, значения которой также приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ структур кластера ниобата лития до и после минимизации энергии

	№ опыта	Количество оставшихся атомов			Размер полученного кластера	Отношение $R = Li/Nb$	Энергия до оптимизации, эВ	Энергия после оптимизации, эВ
		O	Li	Nb				
1	10	2908	932	966	4806	0,964803	-70712,8	-208026,5
2	2	2921	936	970	4827	0,964948	-82258,7	-204073,6
3	9	2902	933	964	4799	0,967842	-65857,0	-210719,6
4	6	2917	941	968	4826	0,972107	-90201,1	-202520,3
5	1	2907	942	965	4814	0,976166	-86910,5	-199719,8
6	8	2896	938	960	4794	0,977083	-65832,6	-207056,8
7	7	2911	944	965	4820	0,978238	-74710,0	-202865,2
8	5	2897	941	960	4798	0,980208	-57418,9	-214346,1
9	3	2902	944	962	4808	0,981289	-72142,9	-213750,5
10	4	2889	941	958	4788	0,982255	-55999,0	-209100,4

Из Таблицы 1 и рис. 1 видно, что наиболее выгодным соотношением Li/Nb является соотношение 0,981289 и 0,980208, что соответствует росту кристалла ниобата лития в присутствии K_2O .

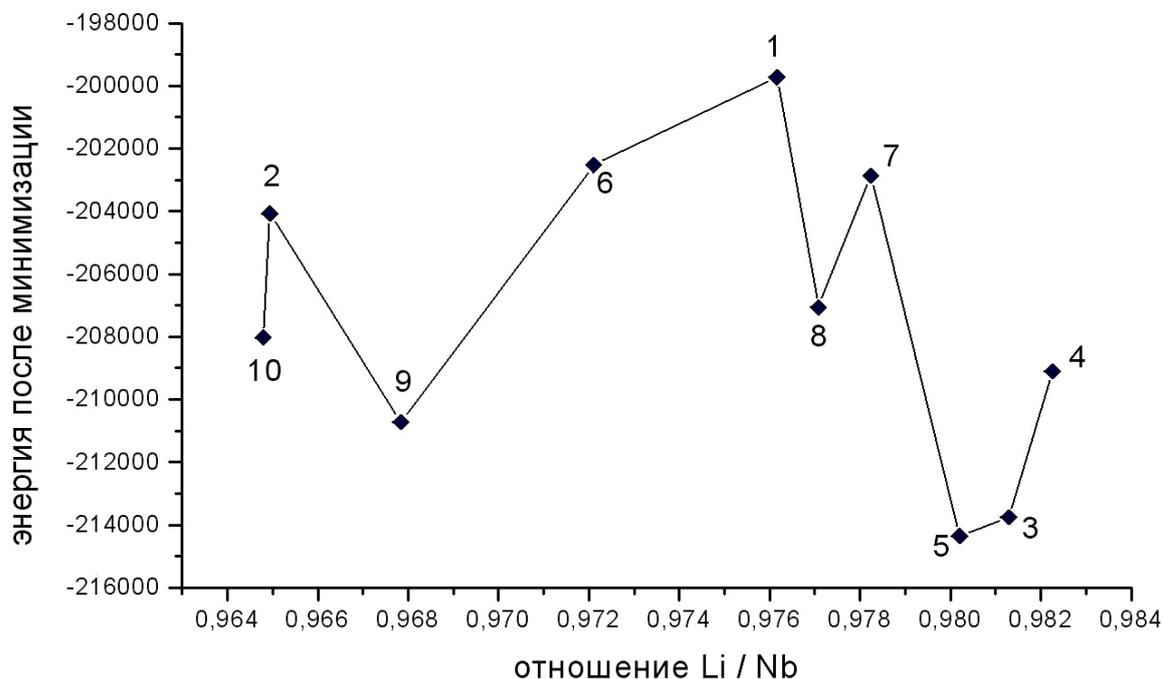


Рис.1. Зависимость энергии после минимизации кластера от соотношения Li/Nb

Библиографический список:

1. Кузьминов, Ю.С. Электрооптические и нелинейно-оптические свойства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков (обзор) / Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико, А.М. Прохоров // Квантовая электроника. – 1980. – Т.7. – №8. – С. 1621-1652.

2. **Палатников, М.Н.** Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: Синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. – СПб.: Наука, 2002. – 304 с.
3. **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.
4. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
5. **Volk, T.** Wohlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Springer, 2008. – 250 p.
6. **Сидоров, Н.В.** Микро- и наноразмерные неоднородности структуры в кристаллах ниобата лития разного состава и их влияние на эффект фоторефракции / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин // Материалы международной научной конференции «Оптика кристаллов и наноструктур», Хабаровск (12-15 ноября 2008). – Хабаровск: Дальневосточный государственный университет путей сообщения. – С. 62-66.
7. **Donnerberg H.** Computer - simulation of intrinsic defects in LiNbO₃ crystals / H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R. A. Catlow, O.F. Schirmer // Physical Review B. – 1989. – V. 40. – №17. – P. 11909-11913.
8. **Zotov N.** Cation substitution models of congruent LiNbO₃ investigated by X-Ray and neutron powder diffraction / N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1994. – V. 55. – № 2. – P. 145-152.
9. **Федорова, Е.П.** Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития / Е.П. Федорова, Л.А. Алешина, Н.В. Сидоров, П.Г. Чуфырев, А.А. Яничев, В.Т. Калинин, В.М. Воскресенский // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 2. – С. 247-252.
10. **Воскресенский, В.М.** Моделирование кластерообразования в нелинейнооптическом кристалле ниобата лития / В.М. Воскресенский, О.Р. Стародуб, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 246-251.

УДК 532.6+544.18

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т.В. Тихонова, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20
gluktv@mail.ru*

Аннотация: Исследованы скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвука на частотах в диапазоне 0,5-20 МГц в системах вода/ПАВ/масло. Определены области существования микроэмульсионных систем на основе неионогенных поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: микроэмульсии, фазовые переходы, области существования, ультразвуковая спектроскопия.

В производстве мягких лекарственных форм особое место занимают обратные микроэмульсии, которые представляют собой водные нанокapли диспергированные в масляной среде и окруженные стабилизирующим слоем поверхностно-активного вещества. Благодаря термодинамической агрегативной устойчивости, малому размеру капель (10-100нм), самопроизвольному диспергированию такие системы являются перспективными для моделирования процессов переноса вещества через мембранные структуры и контролируемой доставки лекарственных средств.

Ввиду высокой чувствительности к изменению концентрационного состава фаз важной задачей является достоверное установление границ существования таких систем. Процессы агрегирования, происходящие на межфазной границе в микроэмульсиях, сопровождаются резким экспериментально фиксируемым изменением физико-химических свойств системы, которое в большинстве случаев выражается в появлении характерных изломов на кривых зависимости физико-химических параметров от концентрации одного из компонентов системы. Для микроэмульсий на основе неионогенных поверхностно-активных веществ к таким параметрам относятся вязкость, электропроводность и температура помутнения системы. В последнее время в литературе описывается применение метода ультразвуковой спектроскопии при исследовании фазовых переходов в объемных образцах жидких кристаллов [1] и микроэмульсий [2-6], однако, опыт его использования крайне незначителен.

В данной работе мы применили метод акустической спектроскопии для определения границ структурных превращений в микроэмульсиях на основе неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ были выбраны: полиглицерил-6 диолеат (Plurol Oleique, PO,

Gattefosse, Франция / PO) и ПЭГ-8 каприлик/каприк глицерид (Labrasol, Gattefosse, Франция / LAS). В качестве масла применяли каприлик/каприк триглицерид (rofetan GTCC, Рофетан, Escogreen, Германия / ККГ) широко используемый в фармацевтике и косметике.

Анализ проводили при термостатировании (25°C), на приборе HR-US 102 спектрометр, оборудованном двумя стандартными ячейками объемом 1 мл. Изменения температуры не превышали 0,01 °C. Измерение акустических параметров, скорость (U) и коэффициент поглощения ультразвука (A) измерялись в камере с постоянной акустической базой на частотах в диапазоне 0,5-20 МГц. Для нахождения местоположения частоты пика использовали сканирование частот. При помощи микропипеток в ячейку помещали смеси ПАВ/масло в различном массовом соотношении (85:15 85:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60 соответственно), предварительно производили дегазацию образца. Каждая ячейка снабжена магнитной мешалкой. Каждые 10 минут в обе ячейки добавляли по 0,02-0,05 мл титруемого раствора (вода).

На рисунках 1-6 представлены зависимости приращения скорости ультразвука (δU) от содержания воды в системе при различном соотношении ПАВ: масло. Разность скоростей ультразвука рассчитывали следующим образом:

$$\delta U = (U - U_w) \quad (1)$$

где U - скорость ультразвука в ячейке с испытуемым образцом и U_w - скорость ультразвука проходящего через воду соответственно.

Для систем с концентрацией ПАВ выше или равном 70 % масс. микроэмульсионная область определяется ростом либо постоянством ультразвукового приращения в положительных координатах. При массовых долях воды для систем с соотношением ПАВ: масло 85:15 (рис. 1) до 0,18 имеет место обратные микроэмульсии, которые представляют собой водные наноклапты диспергированные в масляной среде и окруженные стабилизирующим слоем поверхностно-активных веществ. При дальнейшем увеличении объемной доли воды от 0,18 до 0,55 происходит рост величины приращения скорости ультразвука, связанный с интенсивным слиянием капель дисперсной фазы и возникновением протяженных каналов воды, система переходит в бинепрерывную микроэмульсию. Для таких маловязких микроэмульсионных структур характерна высокая величина емкости сольubilизации (до 0,55 массовых долей). При соотношениях ПАВ: масло — 80:20 диапазон образования бинепрерывных структур составляет от 0,25 до 0,55 (рис. 2) и для 70:30 — от 0,23 до 0,6 массовых долей воды (рис. 3).

Уменьшение концентрации ПАВ в системе и увеличение количества масляной фазы приводит к снижению сольubilизирующей способности.

Поэтому для систем с соотношением ПАВ: масло - 60:40 имеет место процесс обратного микроэмульгирования от 0,05 до 0,1 массовых долей воды (рис. 4).

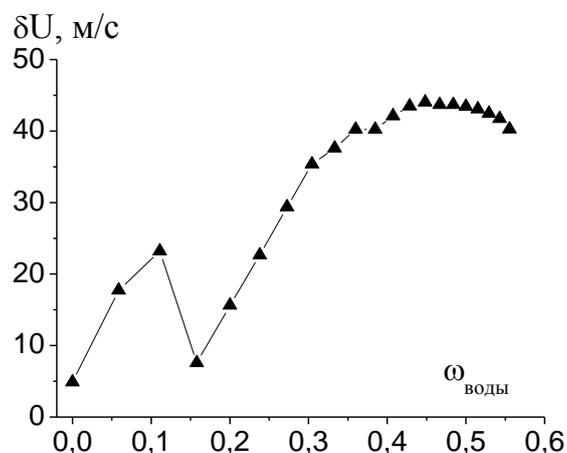


Рис. 1. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 85:15

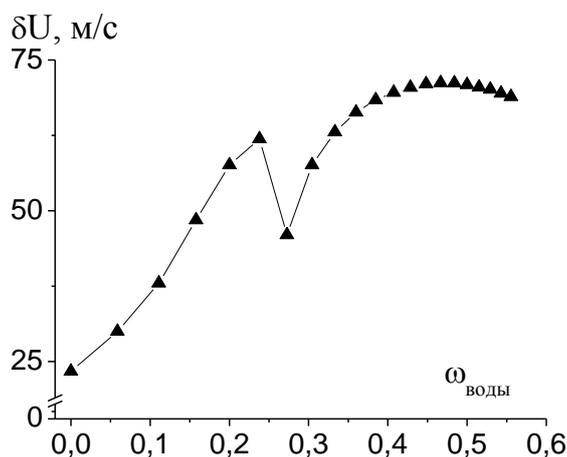


Рис. 2. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 80:20

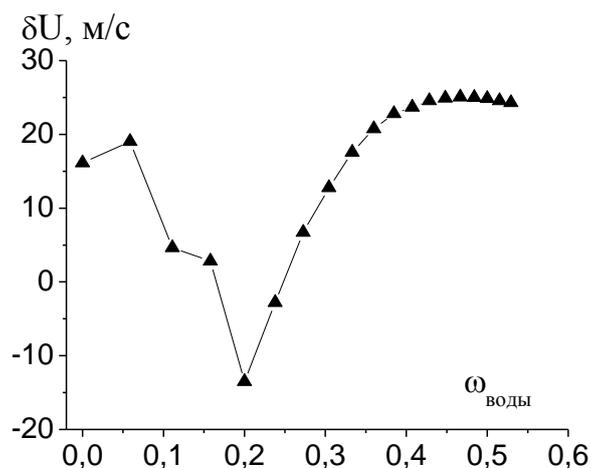


Рис. 3. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 70:30

При соотношении ПАВ: масло 50:50 и 40:60 термодинамически агрегативно устойчивая область имеет также обратный тип и простирается от 0,1 до 0,28 и 0,35, объемных долей воды, соответственно (рис. 5-6).

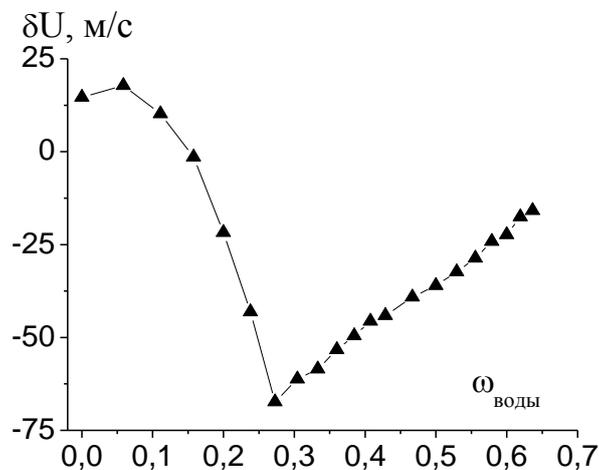


Рис. 4. Зависимость приращения скорости ультразвука от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 60:40

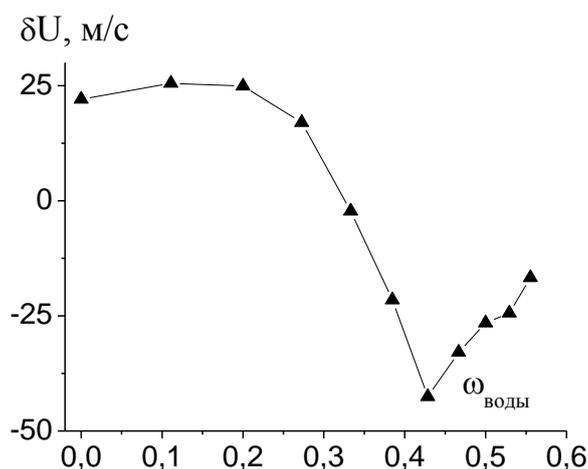


Рис. 5. Зависимость приращения ультразвуковой волны от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 50:50

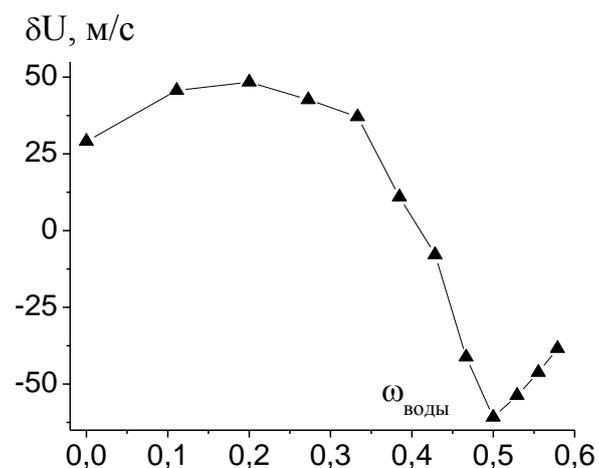


Рис. 6. Зависимость приращения ультразвуковой волны от содержания воды в системе при соотношении ПАВ: масло – 40:60

Систематические сдвиги в фазовых областях, отражающие изменения этих параметров, удобно представлять в виде тройных или псевдотройных фазовых диаграмм. Так, на рис. 7 представлена псевдофазовая тройная диаграмма водно-органической системы вода/ПАВ/масло, построенная после анализа зависимостей приращения скорости ультразвука от содержания воды и отражающая наличие или отсутствие микроэмульсионной системы (заштрихованная область).

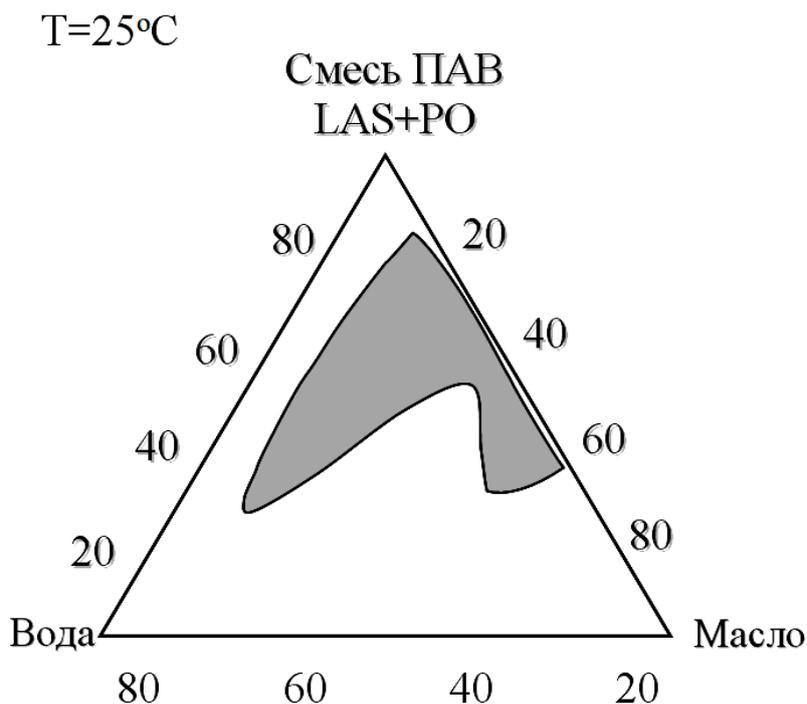


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы масло/ПАВ/вода по данным ультразвуковой спектроскопии

Таким образом, экспериментально показана возможность изучения структурных изменений и фазовых переходов в ультрамикроретерогенных дисперсных системах путем анализа фазовых зависимостей акустических параметров – скорости и коэффициента поглощения ультразвука. Выявлены закономерности в поведении акустических параметров микроэмульсий при структурных превращениях и фазовом переходе обратная – бинепрерывная система. Полученные результаты могут быть использованы для разработки метода исследования многокомпонентных систем вода/ПАВ/масло с наноразмерной величиной капель дисперсной фазы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физической химии Технического университета г. Брно (Чешская республика): prof. Ing. Miloslav Peřař, CSc., doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D. за возможность проведения измерений.

Библиографический список:

1. **Максимочкин, Г.И.** Фазовые переходы в жидкокристаллических эмульсиях по данным ультразвуковой спектроскопии / Г. И. Максимочкин, С. В. Пасечник // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2010. – Вып. 3 (33). – С. 11-19.
2. **Buckin, V.** New analytical technique uses ultrasonic spectrometry / V. Buckin, E. Kudryashov, B. O'Driscoll // Paints & Coatings Industry. – 2002. – V. 60. – P. 64-66.
3. **Hickey, S.** Analysis of phase diagram and microstructural transitions in an ethyl oleate/water/Tween 80/Span 20 microemulsion system using high-resolution ultrasonic spectroscopy / S. Hickey, S.A. Hagan, E. Kudryashov, V. Buckin // International Journal of Pharmaceutics. – 2010. – V. 388. – I. 1-2. – P. 213-222.
4. **Pečář, M.** Experience with ultrasound spectroscopy in biomaterial research / M. Pečář, J. Kučerík; T. Gloukhova; D. Šmejkalova // Chemické listy. – 2005. – I. 99. – P. 545-547.
5. **Hickey, S.** Analysis of the phase diagram and microstructural transitions in phospholipid microemulsion systems using high-resolution ultrasonic spectroscopy / S. Hickey, M.J. Lawrence, S.A. Hagan, V. Buckin // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 5575-5583.
6. **Smyth, C.** High-resolution ultrasonic spectroscopy: analysis of microemulsions / Smyth C., O'Driscoll B., Lawrence M.J., Hickey S., O'Reagan T., Buckin V. // Spectroscopy. – 2005. – V. 51. – I. 5. – P. 44-49.

УДК 537.311.32

НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β -AgI

В.В. Томаев, Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
tvaza@mail.ru

Аннотация: С использованием обменной реакции водных растворов AgNO_3 и KI синтезирован наноструктурированный порошок β -AgI. Определен размер кристаллов методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что порошок β -AgI, модифицированный в шаровой вибрационной мельнице VIBRATOR GM-945B, состоит из мелких γ -AgI (30÷70 нм) и крупных β -AgI (500÷1000 нм) нанокристаллов. Большинство мелких кристаллов расположено на поверхности крупных.

Ключевые слова: наномодифицирование, галогениды серебра, иодид серебра, механохимическая обработка, наночастица, ионная проводимость.

Введение

Механохимические методы стимулируют структурные превращения [1,2]. При этом возрастает химическая активность, как вследствие увеличения поверхности, так и в результате создания дефектов в кристаллической решетке [3-6].

При исследовании наночастиц следует особое внимание уделять межфазному взаимодействию и возможности модификации поверхности зерен [7-18]. Последний аспект подробно рассмотрен в настоящей работе на примере иодида серебра [9-11].

Методика эксперимента

Для проведения исследований в качестве исходного материала был использован мелкокристаллический порошок β -AgI, полученный с использованием обменной реакции водных растворов AgNO_3 и KI [7].

Часть мелкокристаллического порошка β -AgI была механомодифицирована в шаровой вибрационной мельнице VIBRATOR GM-945B. В камеру в форме полый стальной сферы объемом 11,5 см³ помещались два стальных шара диаметром 0,8 см. Колебания камеры происходили с частотой 50 Гц и амплитудой 0,5 см. Время механомодифицирования составляло 30 мин.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP с полевым катодом и сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss ORION был оценен размер и исследована морфология поверхности отдельных кристаллов, как в исходных порошках иодида серебра, так и в модифицированных.

Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA в режиме θ - θ (излучение CuK_α) с длиной волны $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ в диапазоне углов $2\theta = 15 \div 70^\circ$ с шагом 0.04° при постоянном времени счета – 2 сек/точка. Дифференциальный термический анализ проводился на приборе «Термоскан-1».

Полученные результаты

Методом сканирующей электронной микроскопии было исследовано два типа порошков: 1 – образцы исходного порошка $\beta\text{-AgI}$ (рис. 1 а); 2 – образцы порошка $\beta\text{-AgI}$ после механомодифицирования в шаровой мельнице (рис. 1 б).

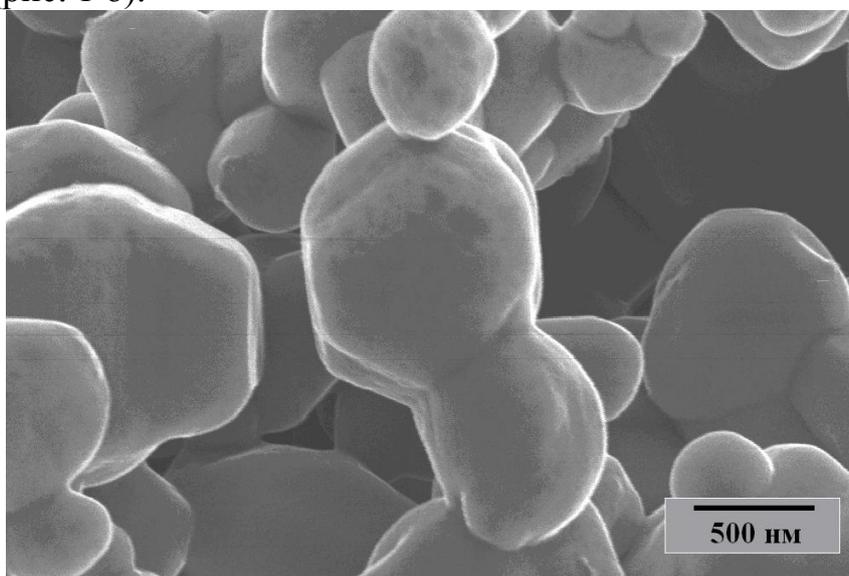


Рис. 1 а. Морфология исходных частиц

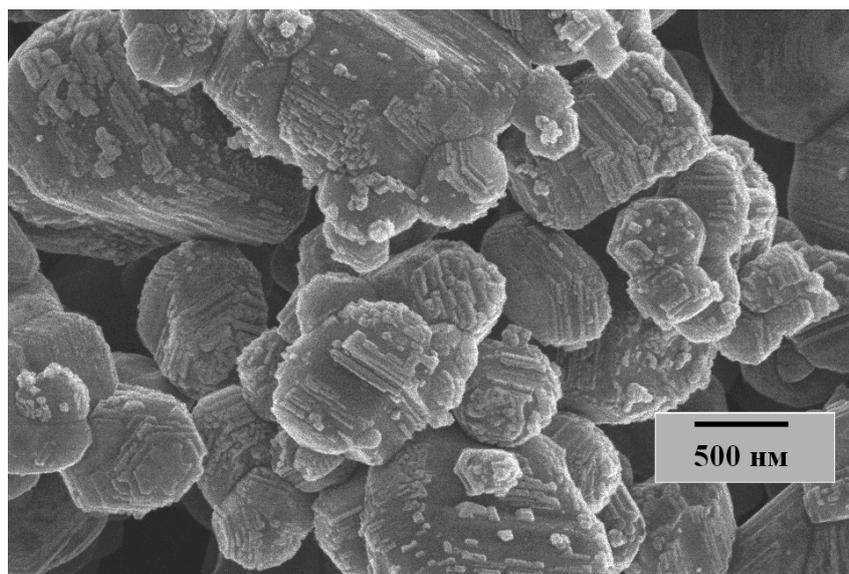


Рис. 1 б. Морфология модифицированных частиц

На рис. 1а представлена микрофотография поверхности порошка исходного иодида серебра. Диапазон изменения размера частиц порошков составляет 500÷1000 нм. Для них характерна слабо выраженная кристаллическая огранка. Это обусловлено неравновесными условиями выращивания кристаллов.

На рис. 1б представлена микрофотография поверхности порошкообразного иодида серебра после механомодифицирования в шаровой мельнице. Диапазон изменения размера частиц порошка практически не изменился и составляет по-прежнему 500÷1000 нм.

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходного и измельченного порошка β -AgI. Для идентификации фаз были использованы базы данных PDF-2 [19], а также результаты работ [9-11,14].

На рентгенограмме исходного образца можно наблюдать рефлексы, относящиеся исключительно к низкотемпературной фазе β -AgI, а рентгенограмма модифицированного образца характеризуется как наличием уширенных пиков, так и уменьшением их интенсивностей. Анализ рентгенограммы модифицированного образца согласно [9-11,14,19] свидетельствует о наличии в порошке β - и γ -фаз AgI.

Оценка размера кристаллов для измельченного порошка с помощью формулы Селякова-Шерера [20] (табл. 1) проводилась на основании данных по трем самым интенсивным рентгеновским пикам (см. рис. 2), максимумы которых соответствуют углам 23,72°; 39,24°; 46,35°. Для мелких кристаллов γ -AgI средний размер составляет ~55 нм, что согласуется с результатами электронной микроскопии (~40 нм).

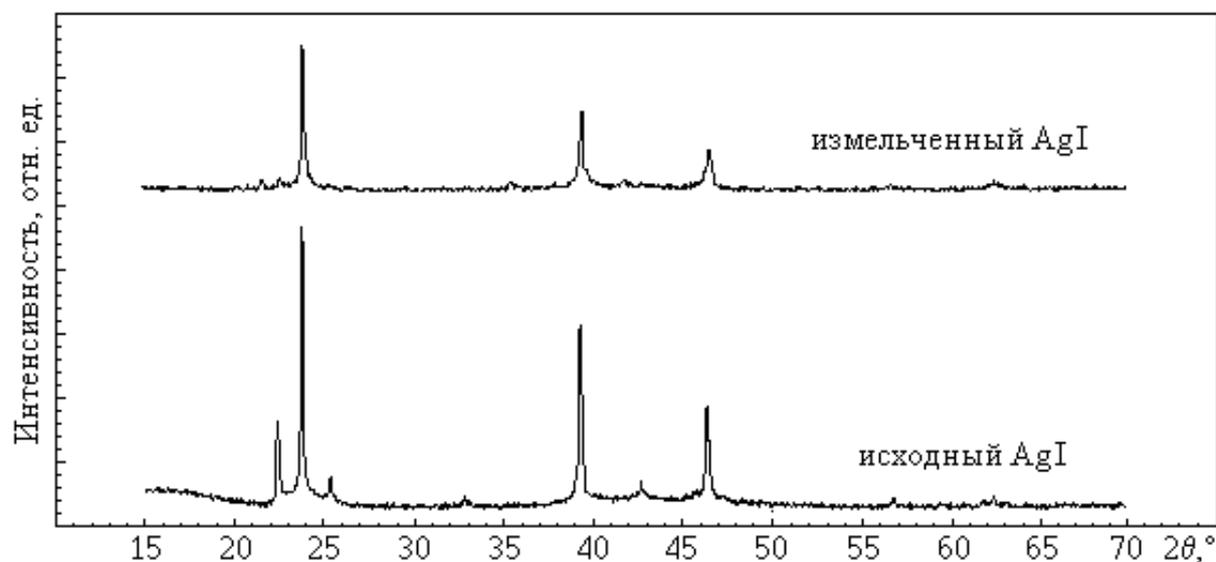


Рис. 2. Рентгенограммы порошков AgI

В табл. 2 представлены результаты изменения параметра решетки исходных кристаллов β - AgI в процессе механомодифицирования. После измельчения исходных кристаллов происходит уменьшение параметров решетки вновь полученных кристаллов.

Таблица 1. Размер кристаллов в измельченном образце

d , (nm) (23,72°)	d , (nm) (39,24°)	d , (nm) (46,35°)	d_{cp} , (nm)
64	58	43	55

Таблица 2. Результаты изменения параметра решетки. Здесь: a , c – параметры решетки; $\Delta a/a$, $\Delta c/c$ – относительное изменение параметра измельченного порошка AgI по сравнению с исходным

Образец	a , Å	$\Delta a/a$, %	c , Å	$\Delta c/c$, %
$AgI_{исх}$	4,58063	-	7,50208	-
$AgI_{изм}$	4,53971	0,89	7,47877	0,31

При комнатной температуре AgI существует в двух кристаллических модификациях γ (структура сфалерита) и β (структура вюрцита). Для температур выше 147°C характерна высокопроводящая α фаза (кубическая объемно-центрированная решетка) [21].

Свойства механомодифицированного иодида серебра заметно отличаются от свойств исходного β - AgI . Об этом, в частности, свидетельствуют термограммы (рис. 3). Для исходного образца наблюдается тепловой эффект при температуре 147°C, который связан с фазовым переходом $\beta \rightarrow \alpha$. Для механомодифицированного образца характерны сдвиг эффекта по температуре (135°C) и его уширение. Это можно объяснить наличием двух фазовых переходов. Один соответствует переходу $\beta \rightarrow \alpha$ при температуре 147°C, а другой - переходу $\gamma \rightarrow \beta$ при температуре 135°C.

В пользу данной гипотезы свидетельствует формирование ступеней на поверхности крупных частиц (рис. 4). Механизм их образования укладывается в рамках модельных представлений [22-24]. На рис. 4 приведены также элементарные ячейки для рассмотренных фаз.

Согласно [25] при осаждении из растворов с избытком ионов Ag^+ получают преимущественно кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой, а с избытком ионов I^- – с гексагональной решеткой. Кроме того, аэрозольные частицы AgI в зависимости от размера имеют разную структуру (гексагональную при $r < 20$ нм и кубическую при $r > 30$ нм) [26].

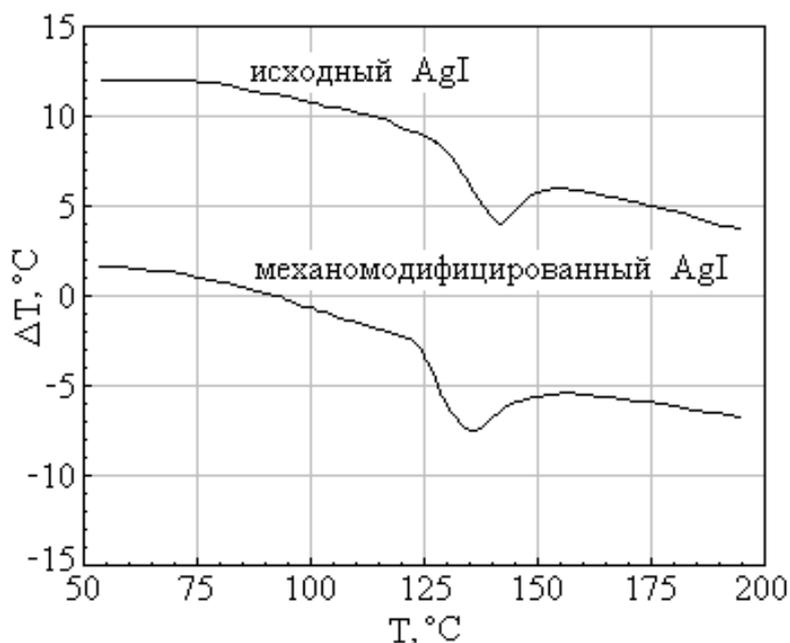


Рис. 3. Термограммы исходного и механомодифицированного порошков AgI

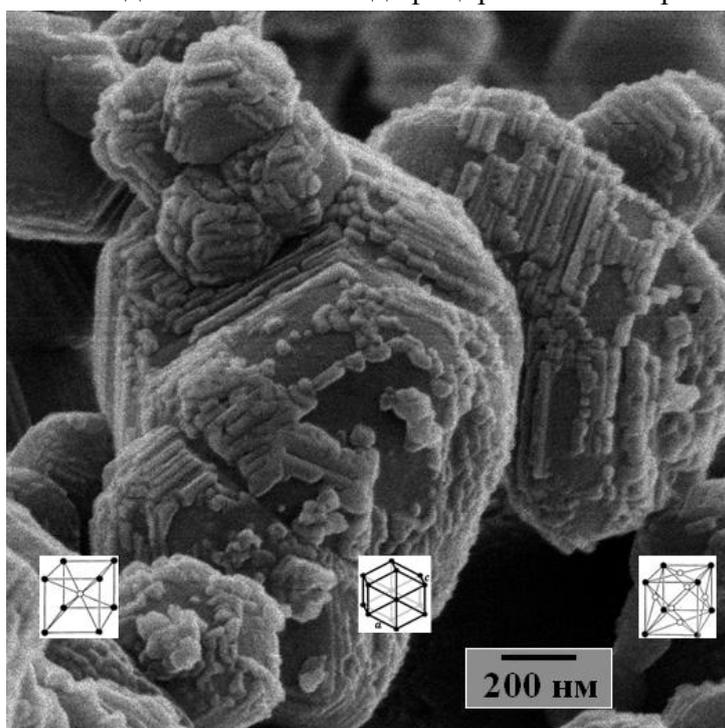


Рис. 4. Морфология поверхности частиц β - AgI после механообработки

В [27] сообщалось о переходе $BaTiO_3$ в кубическую симметрию при уменьшении размера кристаллов до 49 нм. Согласно [28] при уменьшении размера кристаллов происходит стабилизация до комнатных температур высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 . Наличие двух фазовых переходов относящихся к иодиду серебра в нанокompозитах состава $(1-x)AgI-xAl_2O_3$ наблюдали также авторы [9,10,14].

Заключение

В результате механохимической активации исходных частиц β -AgI диаметром 500–1000 нм происходит их перекристаллизация без заметного изменения размера. Кроме того, на поверхности частиц образуются более мелкие кристаллы со средним размером ~ 40 нм. Элементный состав, оцененный методом количественного рентгеновского микроанализа, как исходного порошка β -AgI, так и измельченного, соответствует стехиометрическому соединению AgI. Механомодифицирование наночастиц β -AgI размером 500÷1000 нм стимулирует два процесса: огранку исходных нанокристаллов без заметного изменения их размера и формирование на их поверхности более мелких кристаллов γ -AgI с характерным размером ~ 40 нм. Методом механомодифицирования получен композитный порошок, состоящий из полиморфных фаз (γ и β) иодида серебра. За счет варьирования их соотношения возможно создание наноматериалов перспективных для создания ионных источников тока, высокочастотных конденсаторов, сенсоров газа и т.д.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 12-03-00742-а и 12-03-00770-а с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ.

Библиографический список:

1. **Авакумов, Е.Г.** Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.
2. **Бутягин, П.Ю.** Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 12. – С. 1031-1043.
3. **Болдырев, В.В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.
4. **Сайфуллин, Р.С.** Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
5. **Ениколопов, Н.С.** Твердофазные химические реакции и новые технологии / Н.С. Ениколопов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 3. – С. 586-594.
6. **Хайнике, Г.** Трибохимия / Г. Хайнике; пер. с англ. под ред. М.Г. Гольфенда. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
7. **Иванов-Шиц, А.К.** Ионика твердого тела: в 2 т. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Издательство СПбГУ, 2000. Т. 1. – 616 с.
8. **Иванов-Шиц, А.К.** Ионика твердого тела: в 2-х т. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Издательство СПбГУ, 2010. Т. 2. – 1000 с.
9. **Lee, J.-S.** A mesoscopic heterostructure as the origin of the extreme ionic conductivity in AgI: Al₂O₃ / J.-S. Lee, St. Adams, J. Maier // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137. – P. 1261-1266.
10. **Уваров, Н.Ф.** Стабилизация аморфных фаз в ионпроводящих нанокompозитах // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 970-975.

11. **Guo, Y.-G.** Preparation and characterization of AgI nanoparticles with controlled size, morphology and crystal structure / Y.-G. Guo, J.-S. Lee, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 26-32. – P. 2467-2471.
12. **Sata, N.** Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in heterostructures of BaF₂ and CaF₂ / N. Sata, N.Y. Jin-Phillipp, K. Eberl, J. Majer // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154-155. – P. 497-502.
13. **Liang, C.C.** Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C.C. Liang // *Journal of Electrochemical Society*. – 1973. – V. 120. – P. 1289-1292.
14. **Уваров, Н.Ф.** Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
15. **Тверьянович, Ю.С.** Многослойные ион-проводящие пленки на основе чередующихся нанослоев Ag₃Si, AgI и Ag₂S, AgI / Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков, В.В. Томаев и др. // *Физика и химия стекла*. – 2008. – Т. 34. – № 2. – С. 196-202.
16. **Томаев, В.В.** Получение и исследование нанокompозитных пленок 0,7AgI • 0,3ZnO / В.В. Томаев, Ю.С.Тверьянович, М.Д. Бальмаков и др. // *Физика и химия стекла*. – 2009. – Т. 35. – № 6. – С. 881-888.
17. **Томаев, V.V.** Preparation and investigation of ion-conducting nanocomposite materials based on the aerosil-silver iodide system / V.V. Tomaev, A.T. Nakusov and E.G. Zemtsova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2009. – V. 36. – № 1. – P. 92-99.
18. **Томаев, V.V.** Ionic conductivity of (As₂Se₃)_{1-x}(AgHal)_x(Hal=I, Br) nanocomposites / V.V. Tomaev, Yu. S. Tver'yanovich, M.D. Bal'makov et al // *Glass Physics and Chemistry*. – 2009. – Т. 36. – № 4. – P. 455-462.
19. Электронная база порошковых рентгенографических данных PDF-2. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.
20. **Вест, А.** Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. / А. Вест; пер. с англ. под редакцией Ю. Д. Третьякова. – М.: Мир, 1988. Ч. 1. – 558 с.
21. **Укше, Е.А.** Твердые электролиты / Е. А. Укше, Н.Г. Букун. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
22. **Гиббс, Дж.** Термодинамика. Статистическая механика / Дж. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584с.
23. **Фолмер, М.** Кинетика образования новой фазы. / М. Фолмер. –М.: Главная редакция физико-математической литературы, 1988. – 206 с.
24. **Лодиз, Р.** Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: Мир, 1974. – 540 с.
25. **Мейер, К.** Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М.: Metallurgia, 1972. – 480с.
26. **Джеймс, Т.** Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
27. **Акопян, И.Х.** Исследование фазового состава микрокристаллов AgI методами экситонной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии / И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, С.А. Соболева // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 5. – С.852-854.
28. **Schlag, S.** Size driven phase transition in nanocrystalline BaTiO₃ / S. Schlag, H.F. Eicke. // *Solid State Communications*. – 1994. – V. 91. – № 11. – P. 883-887.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Н. Х. Чинь, А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин

Белорусский государственный университет

220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4

zajogin_an@mail.ru

Аннотация: Проведены исследования влияния дополнительного лазерного импульса на формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (ЛИС). Показана возможность как увеличения доли ионов алюминия различной зарядности в приповерхностной лазерной плазме в режимах абляции поверхности алюминиевых сплавов (АД1) сдвоенными лазерными импульсами, так и кластеров AlN при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень.

Ключевые слова: *радикалы AlN , импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, многозарядные ионы, сдвоенные лазерные импульсы.*

Введение.

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 удается получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы [1, 2]. 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, 3]. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления

(абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы. Заметим, что с технологической точки зрения отказ от вакуумного оборудования представляется весьма желательным, поскольку позволяет не только упростить и удешевить процесс, но и существенно расширяет возможности нанесения покрытий на изделия большого размера и/или сложной геометрии.

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 алюминия и (или) соединений алюминия, типа *AlN* для использования в технологиях напыления тонких пленок.

Методика исследования и результаты.

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). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС- линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования *AlN* в глубине кратера исследована методом

многоканальной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пластинку алюминиевого сплава толщиной 1 мм от энергии их (15-60 мДж), изменения временного интервала между ними (1-12 мкс).

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с азотом молекулы AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы. Динамика образования AlN исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. На рис. 1 приведена в качестве примера зависимость интенсивность электронно-колебательной полосы AlN (508,05 нм) в спектрах приповерхностной плазме алюминия от интервала между импульсами при различных энергиях импульсов (сумма 15 импульсов).

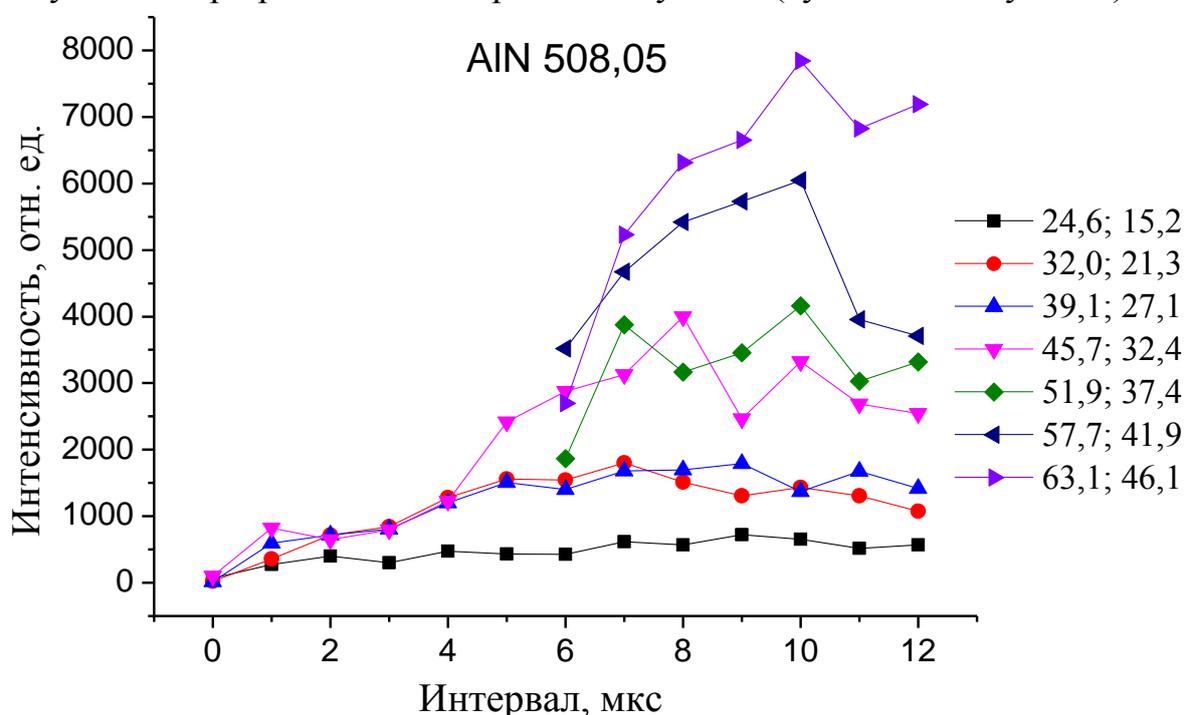


Рис. 1. Зависимость интенсивность полосы AlN 508,05 нм от интервала между импульсами и различных энергий (в рамке энергия в мДж первого и второго импульса —соответствуют энергиям накачки 11 – 17 Дж)

Как видно из рисунка наибольшая интенсивность полос наблюдается при интервале между импульсами порядка 10 мкс. С использованием указанного интервала нами проведено исследование процесса образования AlN от энергии импульсов в зависимости от номера воздействующего на мишень импульса. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 2. Как видно из данных процесс образования радикалов AlN существенно увеличивается с увеличением энергии импульсов и особенно это заметно с увеличением глубины кратера. При малой энергии импульсов накачки порядка 11-12 Дж начиная с 7 импульса интенсивность

полос перестает сильно изменяться. В то же время при энергии накачки 16 Дж интенсивность при 13-14 импульсах интенсивность полос существенно увеличивается и сравнивается по эффективности образования с более высокой энергией импульсов.

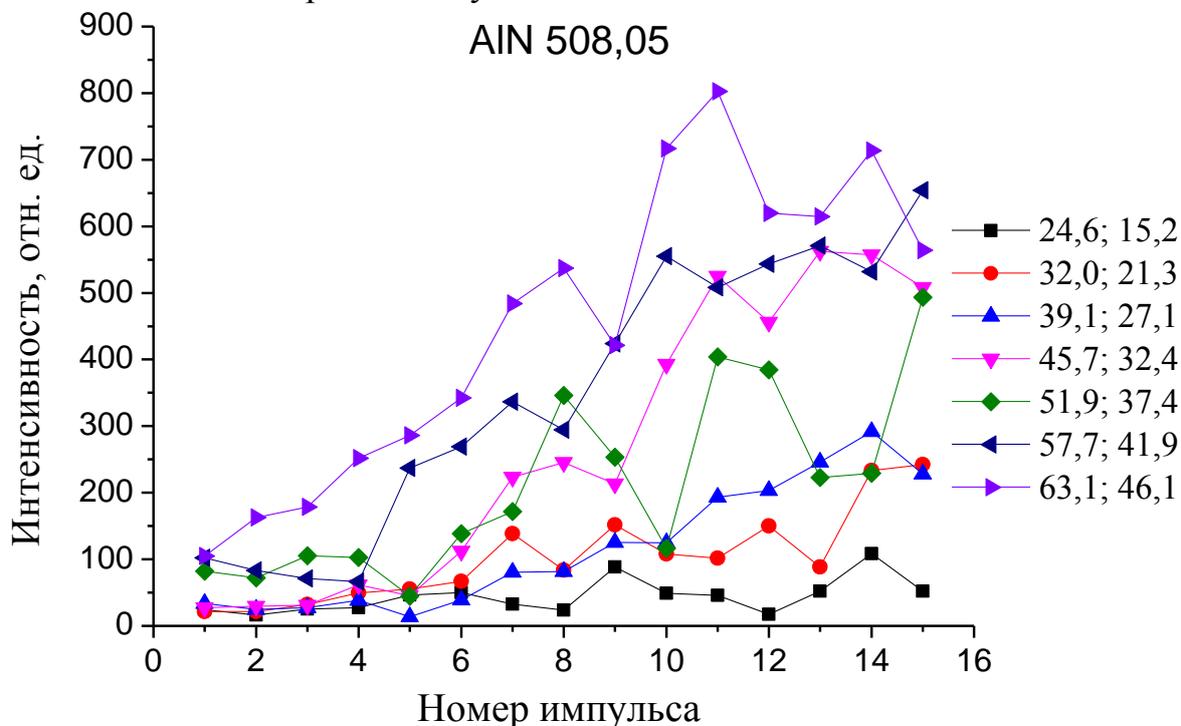


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы AIN 508,05 нм от номера импульса (глубины) при различных энергиях импульсов (в рамке энергия первого и второго импульса соответственно, в мДж)

Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AIN указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала. Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий двойными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробую 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. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит

с одной стороны к дополнительной экранировке, а с другой, по видимому более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия. После окончания действия лазерного импульса плазменная область продолжает расширяться за счет запасенной в ней энергии и давления. Расширение прекращается после достижения внутри нее давления, равного атмосферному. Образуется резко ограниченная и относительно долгоживущая область горячего газа вблизи облученной поверхности. Время формирования и максимальный радиус r горячей области определен в [4] дают значения $t \approx 2$ мкс и $r \approx 0,6$ мм. Указанные значения неплохо коррелируют с наблюдаемым в нашем случае резким изменением скорости пробоя при времени задержки между импульсами примерной равной 4 мкс [5] и началом резкого подъема интенсивности полос A/N (см. рис. 1).

Заключение.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности алюминиевой мишени, при воздействии на нее двух последовательных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы. Из приведенных результатов видно, что последовательное воздействие на мишень серии сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом между ними порядка 10 мкс приводит к существенному увеличению процессов формирования кластеров из радикалов A/N в остывающей плазме.

Библиографический список:

1. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
2. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
3. **Гончаров, В.К.** Формирование конденсированной фазы металлов при воздействии на них субмикросекундных лазерных импульсов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83. – № 1. – С. 80-84.
4. **Климентов, С.М.** Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами / С.М. Климентов, С.В. Гарнов, В.И. Конов и др. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. – М.: Наука, 2004. – Т. 60. – С. 13-29.
5. **Фадаиян, А.Р.** Эффекты низкопорогового пробоя металлов одиночными и сдвоенными лазерными импульсами / А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 1: Физика. Математика. Информатика. – 2009. – № 2. – С. 12-14.

АННОТАЦИИ СТАТЕЙ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

CALCULATION OF NUCLEATION ON CRYSTALLIZATION OF MELTS COOLING CURVE

V.D. Aleksandrov, V.V. Dremov, V.A. Postnikov, N.V. Shchebetovskaya

Annotation: The method of calculation of parameters of nucleation and mass crystallization of melts (the degree of crystallinity, the heat coagulation of the germ, the critical size of crystal germ and others) on cooling curves.

Keywords: *crystallization, nucleation, cooling curves, the parameters of nucleation.*

ON RESOLUTION OF ELECTRON IMAGES OF DEvised DEVICES COVERED WITH NANOTECHNOLOGICAL FILMS

E.A. Acheeva, V.N. Grinyuk, V.A. Sozaev

Annotation: The possibility for optical resolution of electron-optic transformers by means of selection of initial energy of electrons within the film of thicknesses 46÷282 nm has been shown

Keywords: *nanotech films, electron-optical converter, the blur parameter of the electron energy.*

STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF CLUSTERS IN Pb-Bi SYSTEM IN VAPOUR AND CONDENSED PHASES

N.M. Barbin, D.I. Terentev, S.G. Alekseev

Annotation: The standard enthalpies of formation of clusters in condensed phase of Pb-Bi system were calculated by Miedema method. Also, the standard enthalpies of formation of clusters in vapour phase of Pb-Bi system were calculated.

Key words: *intermetallic compound, clusters, Pb-Bi system, standard enthalpy of formation.*

THE INFLUENCE OF THERMOSTIMULATED SEGREGATION ON PLASMON RESONANCE AND VALENCE ELECTRON DENSITY IN SURFACE LAYER FOR THE Cu-Mn ALLOY

K.Ch. Bzhihatlov, I.N. Sergeev

Annotation: The influence of thermostimulated segregation on surface electrons properties of polycrystalline Cu-22,5 at. % Mn alloy was investigated by REELS and AES means. Dependences of valence electrons density on temperature, structure and depth of surface layer are calculated by plasmon energy (E_b), extracted from loss spectra. Estimation of local physical properties of a surface is discussed using E_b .

Keywords: *reflection electron energy loss spectroscopy, Auger electron spectroscopy, plasmon, valence electron density, Cu-Mn alloys.*

QUANTUM-CHEMICAL MODELING BI CLUSTERS

E.N. Gribanov, O.I. Markov, Yu.V. Khripunov

Annotation: In this paper results of calculations by quantum-chemical methods of structure and power parameters of nanoclusters of bismuth Bi_8 , Bi_{18} , Bi_{50} , Bi_{98} , Bi_{162} are presented.

Keywords: *cluster, bismuth, semiconductor – semimetal transition.*

FORMATION OF NANO SIZE CLUSTERS IN ALLOYS DURING THE PROCESS OF FORMATION OF SUBMICROCRYSTALLINE STRUCTURE AT INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION

A.I. Deryagin, V.A. Zavalishin, V.V. Sagaradze, V.A. Ivchenko, B.M. Efros

Annotation: It was found out the process of nuclear stratification of alloys $Fe_{58}Ni_{30}Cr_{12}$ (мас.%) under the influence of strong plastic deformation at room temperature. Intensity of increase of Ni concentration (and respective pauperization of Fe) in clusters with size more than ~1,5 nm is ~2,5% per unit of logarithmic deformation, the share of clusters with the structure which is distinct of a matrix more than 5% is up to 10% of value under the strong deformation.

Keywords: *cluster, dot defects, superparamagnetism, specific magnetization, intensive deformation.*

THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CONDITIONS OF DISSIPATIVE PHASES OCCURRENCE AT INTERACTION OF INTERMETALLIC COMPOUNDS MICROCRYSTALS

V.V. Zhigunov, A.A. Alehina

Annotation: Conditions of occurrence during diffusion interaction between intermetallic compounds the phases which are absent on the phase equilibrium diagram of binary system is received by methods of nonequilibrium nonlinear thermodynamics.

Keywords: *Nonequilibrium nonlinear thermodynamics, dissipative phases, diffusion interactions, microcrystals, intermetallic compound.*

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION OF PROCESS OF PHASES FORMATIONS DURING OBTAINING MICRO- AND NANOCRYSTALS

V.V. Zhigunov, A.I. Lavit

Annotation: A variant of shock-capturing method for Stefan problem solution involving emerges with modeling of diffusion in multiphase solid body is proposed. Generalized Galerkin method is used because its coordinate functions not obliged to satisfy natural boundary conditions. Time integration is executed with Crank-Nicholson finite-difference scheme. Space integration is executed with finite element method.

Keywords: *Diffusion, multiphase binary system, microcrystals, intermetallic compound, mathematical modelling.*

**INVESTIGATION OF THE FORMATION PROCESSES OF ULTRADISPERSE URANIUM
OXIDES FROM NITRATE COMPOUNDS OF URANYL UNDER THE EFFECT OF
DOUBLE LASER PULSES**

A.P. Zajogin, D.S. Umreiko, A.I. Komyk, A.A. Zajogn

Annotation: During the spectroscopic investigation of the laser plasma formed close to the surface of a porous body, containing microquantities of uranyl nitrate with organic ligands, subjected to the effect of high-power sequential laser pulses the possibility to form the specific ion, atom, and molecular composition of the plasma and the particular forms of uranium oxides in it using the organic ligands with different methyl groups was demonstrated.

Keywords: *ultradisperse uranium oxides, uranyl nitrates, organic ligands, porous bodies, double laser pulses.*

**MECHANISM, KINETICS OF FORMATION AND GROWING NONLINEAR CRYSTALS
FOR OPTOELECTRONICS**

B.I. Kidyarov

Annotation: The goal of this paper is the further development of theory and methods of kinetics and mechanisms of the crystal nucleation and growth as well as a systematic experimental research of the crystal genesis. We also aimed on a systematic analysis of the available data on the relationship of structural properties of crystals and liquid phases with the processes of the formation and growth. On the basis of this analysis, general methods of design and growth of perfect inorganic crystals may be proposed including production of some known and new acentric crystals for fundamental and allied physics.

Keywords: *nonlinear optical crystals (NLO crystals), crystals of centrosymmetric (CS crystals), crystals of noncentrosymmetric (NCS crystals), crystal nucleation, crystal growth.*

**THE INVESTIGATION OF NANOSIZED SILICON DIOXIDE FILM STRUCTURES BY
ELLIPSOMETRIC METHOD**

D.A. Kim, N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, E.A. Voronova, O.V. Mikhailova, T.Yu. Zykov

Annotation: On the basis of analyzing the spectrum of the ellipsometric angles Δ и ψ the definition of thickness layer SiO_2 on the different substrates using the photometric spectral ellipsometer has been held.

Keywords: *ellipsometry, silicon dioxide, nano-sized film, the film thickness, 3D-profile of the films.*

**SELF-ASSEMBLY OF NANOWIRES: COMPUTER SIMULATION OF DNA
MACROMOLECULES**

P.V. Komarov, P.S. Kutilin, L.V. Zherenkova, N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov

Annotation: The Monte Carlo method is employed to study the conditions of self-assembly of nanowires in the matrix of DNA in aqueous solution by Monte Carlo method. The metal coating is formed as a result of electrostatic interaction of negatively charged groups of the matrix molecule and positively charged functionalized gold nanoparticles. The model parameters are estimated at which continuous metal coatings are formed via self-assembly.

Keywords: *potential Gupta, Monte Carlo, the self-assembly of nanowires, DNA.*

**MECHANOCHEMICAL SPECIFICITY OF METALS POLISHING
WITH TRIBOCHEMICAL ACTIVE ABRASIVE MATERIALS**

L.F. Koroleva, S.V. Smirnova

Annotation: Mechanochemical concept is proposed as a tribochemical process of metals polishing consisting of two stages: the first oxides films formation on metal surface by friction, the second stage of activation is linked to the destruction and removal of film. It is shown that the process of defining the quality of polishing metals, it is the process of formation of oxide film on the surface and its remove.

Keywords: *mechanochemical finish polishing, oxides solid solutions, deformation, oxides film, kinetics, surface roughness.*

**THE INFLUENCE OF NANOSTRUCTURE ON THE MAGNETIZATION REVERSAL
PROCESSES IN HETEROGENEOUS R-Zr-Co-Cu-Fe ALLOYS**

M.B. Lyakhova, E.M. Semenova, N.P. Suponev, R.P. Ivanov

Annotation: Investigation of nanostructure by the methods of AFM of heterogeneous alloy $(Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,85}Zr_{0,15}(Co_{0,690}Cu_{0,088}Fe_{0,222})_{6,0}$ after different heat treatment processes are present in this paper. It is shown that "cell" structure forms in the two main structural components of the alloy during heat treatment processes. This type of structure provides high coercive state in this type of alloys.

Keywords: *high coercive state, nanostructure, heterogeneous hard magnetic alloy, atomic force microscopy.*

**ON THE CHANGE OF THE SURFACE ENERGY UNDER THE ALL-ROUND
COMPRESSION OR SPRAINING OF THE CRYSTAL**

M.N. Magomedov

Annotation: Expressions for the dependencies of the specific surface energy σ and its isochoric derivative with respect to the temperature $(\partial\sigma/\partial T)_v$ versus of the relative volume V/V_0 of the simple matter crystal are received. It is shown that isotherm $\sigma(V/V_0)$ has a maximum at $(V/V_0)_{\max} < 1$, it decreases at compression or spraining, and it is passing at the definite value $(V/V_0)_{frS} < (V/V_0)_{\max} < 1$ and $(V/V_0)_{frL} > 1$ to negative region: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$. It must cause the fragmentation of the crystal at $V/V_0 < (V/V_0)_{frS}$ or $V/V_0 > (V/V_0)_{frL}$.

Keywords: *surface energy, Debye temperature, Gruneisen parameter, compression, spraining, neon, iron, fragmentation, Earth's core.*

**THE APPLICATION OF CELLULAR AUTOMATION MACHINE SoftCAM FOR
THE MODELING OF Si NANOCRYSTALS FORMATION IN A SiO_x MATRIX**

I.V. Matyushkin, S.V. Korobov

Annotation: The mathematical model is developed and realized by means of cellular automation machine SoftCAM. At the adopted parameterization the simulation results are consistent with the experimental data satisfactorily.

Keywords : *cellular automata, self-organization, silicon nanocrystals.*

SEDIMENTATION OF NANOPOWDER OF MAGNETITE IN WATER SOLUTION IN A GRADIENT MAGNETIC FIELD

I.V. Medvedeva, O.D. Linnikov, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, A.A. Mysik, I.V. Bysov, T.A. Nabokova, S.V. Zhakov, V.G. Gaviko, N.N. Shchegoleva, V.A. Tsurin, I.V. Rodina, V.V. Platonov, V.V. Osipov, A.V. Han kova

Annotation: Sedimentation of nanopowders of magnetite in a water solution at presence and absence of a gradient magnetic field accelerating sedimentation is studied on special laboratory setup. It is shown that in water solution there is a formation of aggregates of the micron sizes from nanoparticles of magnetite. A major factor leading to aggregation of nanoparticles of magnetite in micron clusters is the magnetic attraction between particles.

Keywords: *Sedimentation, magnetite, aggregation, nanoparticles, magnetic field*

RESEARCH OF MONOMETALLIC AND BINARY FCC-CLUSTERS WITH THE SYMMETRY AXIS OF THE FIFTH ORDER

V.S. Myasnichenko, M. D. Starostenkov

Annotation: The formation of atomistic structures of Cu, Au, Ag Cu-Au clusters was studied in the computer molecular dynamics experiment. The simulation of the crystallization process of clusters with the number of atoms from 300 to 1092 is executed. The structure of cluster searched by the method of common neighbors analysis. The decahedron-shaped structure of bimetallic Cu-Au cluster with seven completed icosahedral cores was obtained. The principles of the construction of bimetallic clusters with several icosahedral cores were offered.

Keywords: *nanocluster, axe, icosahedron, fractal.*

STUDY OF SYNTHESIS OF LaFeO₃ NANOCRYSTALS

Nguyen Anh Tien, Nguyen Tuan Khanh, Tran Thi Thuy Dung

Annotation: Nanocrystalline LaFeO₃ is prepared by sol-gel method using citric acid and oleic acid as surface-active substances. The results demonstrate that after sintering at 850°C in 3 hours, we obtain LaFeO₃ nanocrystals, sized < 50 nm, independent on which acid was used. The present of citric acid not only reduces the average particle size of powders LaFeO₃, but also increases their surface area in comparison with oleic acid.

Keywords: *sol – gel method, LaFeO₃ nanocrystals, oleic acid, citric acid, surface-active substances, surface area of powders.*

PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS FOR STUDYING POLYOXOMENALATS NANOCUSTER AND COMPOSITIONS ON THEIR BASIS

A.A. Ostroushko, M.O. Tonkushina, V.Yu. Korotaev, A.P. Safronov, K.V. Grgegorshevskii, N.A. Martynova, I.B. Kutyashev

Annotation: Experience of complex attestation and studying of physical and chemical properties of nanocluster polyoxometalats and polymer-containing compositions on their basis with use of some independent methods is generalized. Identification possibility of produced compounds from the point of view of their structure, a crystallography and definition of transport parameters, photochemical and other properties is shown.

Keywords: *Polyoxomolybdates, nanocluster, polymer-containing compositions, physical and chemical methods of studying and the characteristic.*

THERMODYNAMIC THEORY OF MELTING IN SMALLEST PARTICLES

V.A. Pavlov

Annotation: Depression of melting temperature at diminution of particle diameter was first observed a hundred years ago. In this article there are offered formulae describing this effect satisfactorily when the number of atoms in an argon particle is over a dozen.

Keywords: *nanothermodynamics, differential chemical potential, integral chemical potential, surface tension.*

EFFECTS OF CONCENTRATED LIGHT FLOWS ON MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CERAMIC PENTAOXIDE NIOBIUM

M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, V.V. Efremov, N.V. Sidorov

Abstract: Investigating the effect of concentrated light beams on the structure and mechanical properties of ceramic Nb₂O₅. Under the influence of high-energy light in Nb₂O₅ ceramics produced micro- and nanostructure of fractal type and is caused in part "island" structure of the crystal lattice. Ceramic Nb₂O₅, exposed high-energy light radiation has improved mechanical properties (microhardness, strength, fracture toughness, fragile micro strength).

Keywords: *concentrated light beams, the Raman spectroscopy, micro- and nanostructures, microhardness, Young's modulus, strength, fracture, fragile micro strength.*

SYNTHESIS OF CALCIUM OXIDE NANOCLUSTERS FROM THE SALTS INTRODUCED INTO POROUS BODIES ON LASER - CHEMICAL ACTIVATION OF THE PROCESSES

M.H. Patapovich, H. N. Trinh, J.I. Bulochik, A.P. Zajogin

Annotation: The formation dynamics of calcium ions was studied under the effect of double laser pulses on the surface and bulk of porous bodies with solutions of Ca salts (CaCl₂, Ca(NO₃)₂, CaCO₃, and Ca₃(PO₄)₂) in the air at the laser pulse energies 50-60 mJ and interpulse times 0-12 μs. It was found that the intensities of Ca II line (λ=393.367 nm) for the indicated salts form the following series: phosphate > carbonate > nitrate ≥ chloride.

Keywords: *synthesis of CaO nanoclusters, formation dynamics, double laser pulses, laser-chemical process activation.*

ABOUT TWO CONTROLLING PARAMETERS OF INTERACTING POINT CENTERS MODEL AND THEIR MEANING

G.G. Petrik

Annotation: We continue to study the thermal equation of state derived by the author based on the model of interacting point centers. The relationship between the two control parameters of the model: the previously found parameter χ thermodynamic level and a new parameter θ of the molecular level are identified and discussed. Both parameters are determined by the ratio of the intermolecular interaction forces - attraction and repulsion.

Keywords: *the models, interacting point centers, the equation of state, the control parameters, one-parameter family of equations of state, intermolecular interaction.*

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF ACTIVE SITES OF GOLD NANOCCLUSERS

D.A. Pichugina, D.F. Mukhamedzyanova, S.N. Lanin

Annotation: The results of systematic quantum-chemical study of different hydrocarbons adsorption and activation on gold clusters, and the investigation of the nature of active sites including the influence of cluster's structure and charge on its chemical properties are presented. It is shown that $Au^{\delta+}$ sites availability increases binding energy in $C_xH_y-Au_n$ and reduces the activation energy in allylic isomerization of allylbenzene catalyzed by Au_n .

Keywords: *Gold clusters, density functional theory, catalysis, adsorption, hydrocarbons, allylbenzene, isomerization.*

PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES OF ELECTROEXPLOSIVE SPRAYING OF Mo-Cu ELECTRICAL EROSION STABLE COATINGS

D.A. Romanov, E.A. Budovskikh, O.V. Olesyuk, V.E. Gromov

Annotation: By the method of electroexplosive spraying of structurally-free copper, molybdenum and graphite are formed on the surface of the copper contacts. Microcrystalline composite coatings contain matrix of pseudoalloys Mo-Cu with synthesized electrical erosion stability carbides MoC and Mo_2C . Topography, structure and phase composition of coatings are studied. It is shown that with the increase of thermomechanical effect on the irradiated surface the carbide content in the coating increases.

Keywords: *electrical explosion, spraying, composite coating, synthesis phase, carbides, pseudoalloy, phase composition, microstructure.*

THE THERMODYNAMIC APPROACH TO THE RIDDLE OF THE HEAT CAPACITY OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

V.M. Samsonov

Annotation: The heat capacity of nanoclusters was treated using thermodynamics of surfaces, taking into account the surface enthalpy introduced by E. Guggenheim. It is shown that the cluster heat capacity C_p should be greater than the capacity $C_p^{(b)}$ of the corresponding bulk phase. However, the $C_p / C_p^{(b)}$ ratio should not exceed 25-30% up to very small clusters containing 100 atoms. So, experimental data on metallic nanoclusters and nanostructures demonstrating that C_p exceeds $C_p^{(b)}$ in 2-5 times are incorrect.

Keywords: *nanostuctured materials, heat capacity, thermodynamics of the surface.*

THE MEASUREMENT OF THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF A TUNNEL JUNCTION OF THE TUNGSTEN-GOLD

N.Yu. Sdobnyakov, A.S. Antonov, T.Yu. Zykov, D.N. Sokolov, E.A. Voronova, O.V. Mikhailova

Annotation: In this paper, we have been measured the current-voltage characteristics (CVC) of a tunnel junction of the tungsten-gold by scanning tunneling microscope (STM) «Umka-02-G». In addition, the factors were described of the tunnel system which may influence to the form of CVC on the example of a model system of tungsten-gold on the physical processes occurring in the probe tip voltage increases and could lead to a change in the length of the probe in particular.

Keywords: *scanning tunneling microscope, the current-voltage characteristic, a tunnel junction of the tungsten-gold, thermal expansion of the probe.*

STRUCTURE DYNAMICS OF SILVER CLUSTERS

U.G. Snyga, A.V. Beletskaya, D.A. Pichugina, N.E. Kuz'menko

Annotation: Here we present the results of small silver clusters Ag_n ($n=2-10$) structures obtained by density functional theory using of Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian; the data of calculation and study of cluster's structure parameters such as average interatomic distances, coordinational number, anisphericity, and form are also discussed. Sharp change of parameters is obtained for Ag_7 which is the first smaller volume cluster.

Keywords: *silver clusters, density functional theory, structure, isomers, interatomic distances, coordinational number, cluster's form.*

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOPOWDERS Al_2O_3-Al (Cu) RECEIVED PULSED ELECTRONIC EVAPORATION

S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves

Annotation: By means of evaporation by a pulse electronic beam in gas of low pressure and condensation on a cold crystallizer are received nanopowders alumina and Al_2O_3-Al (Cu). The specific surface area of powders reaches $338\text{ m}^2/\text{g}$. XRD analysis formation in powders an alpha, scale and tetra phases alumina, and also amorphous components is established. Phase transformations into powders to temperature 1400 C are studied.

Keywords: *alumina, nanopowders, an electron beam, phase transformations.*

THE CALCULATION OF THE SIZE DEPENDENCIES OF THE HEAT OF FUSION FOR METAL NANOPARTICLES

D.N. Sokolov, N.Yu.Sdobnyakov, P.V. Komarov

Annotation: On the basis of temperature dependencies of internal energy the size dependences of heat of fusion for gold, cuprum, aluminum and cobalt nanoclusters have been calculated. For the simulation the Monte-Carlo method has been used and interaction between atoms have been described by many-body Gupta potential.

Keywords: *heat of fusion, phase transition, skin-layer, metal nanoparticles.*

COMPUTER MODELLING OF ORDERING OF STRUCTURAL UNITS AND CLUSTERS IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS.

O.R. Starodub, V.M. Voskresensky, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, V.T. Kalinnikov

Annotation: Modeling of the processes occurring at formation energetically equilibrium oxygen-octahedral clusters in the ferroelectric phase of stoichiometrical of lithium niobate crystal ($LiNbO_3$) is executed at qualitative level. It is shown that on energy it appears the most favourable cluster with parity $Li/Nb = 0,98$ that corresponds to experimental data of crystals grown with K_2O .

Keywords: *lithium niobate, modeling, clusters, vacancy models.*

A STUDY OF MICROEMULSION BY ACOUSTIC SPECTROSCOPY METHOD

T.V. Tikhonova, K.I. Kienskaya, G.V. Avramenko

Annotation: It have been studied the ultrasound velocity and attenuation at the range of frequency 0,5-20 MHz in oil/surfactant/water systems. Coexistence of domains have been found of the microemulsions based on nonionic surfactants.

Keywords: *microemulsions, phase transition, coexistence domain, ultrasound spectroscopy.*

NANOMODIFICATION OF β -AgI CRYSTALS

V.V. Tomaev, Y.S. Tver'yanovich, M.D. Bal'makov

Annotation: Nanostructured powder β -AgI was synthesized by using the exchange reaction in aquatic solutions of AgNO_3 and KI. The size of the crystals was determined by electron microscopy scanning. It was shown that the powder β -AgI, modified in a ball vibratory mill VIBRATOR GM-945B, was composed of small γ -AgI (30 ÷ 70 nm) and large β -AgI (500 ÷ 1000 nm) nanocrystals. The most of the small crystals were located on the surface of larger ones.

Keywords: *nanomodification, silver halides, silver iodide, mechanochemical treatment, the nanoparticles, the ionic conductivity.*

SPECTRAL CONTROL OF THE FORMATION PROCESSES OF ALUMINUM NITRIDE CLUSTERS IN THE PLASMA WHEN ALUMINUM IS SUBJECTED TO SERIES OF DOUBLE LASER PULSES

H. N. Trinh, A.R. Fadeian, A.P. Zajogin

Annotation: The effect of an additional laser pulse on the formation of the specific component and charge composition of the surface laser plasma was studied by the method of laser spark spectrometry (LSS). The possibility to increase both the fraction of aluminum ions with different charging in the surface laser plasma in the mode of aluminum alloy (AD1) ablation by double laser pulses and AlN cluster under the effect of a series of double laser pulses on the target was demonstrated.

Keywords: *AlN radicals, surface laser plasma, laser spark spectrometry, double laser pulses.*

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Авраменко Григорий Владимирович	заведующий кафедрой технологии химико-фармацевтических и косметических средств Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, д.х.н., профессор
Александров Валерий Дмитриевич	заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, д.х.н., профессор
Алексеев Сергей Геннадьевич	начальник научного отдела Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России, полковник внутренней службы, к.х.н., доцент
Алехина Анастасия Александровна	студент-дипломник кафедры физики Тульского государственного университета
Антонов Александр Сергеевич	м.н.с. кафедры теоретической физики Тверского государственного университета
Ачеева Элина Асламбековна	старший преподаватель кафедры физики, заместитель декана электро-механического факультета Северо-Кавказского горно-металлургического института
Бальмаков Михаил Дмитриевич	профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, д.х.н., профессор
Барбин Николай Михайлович	заведующий кафедрой физики Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России, д.т.н.
Белецкая Анна Вячеславовна	аспирант кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Бжихатлов Кантемир Чамалович	аспирант кафедры физических основ микро- и наноэлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова
Будовских Евгений Александрович	профессор кафедры физики Сибирского государственного индустриального университета, д.т.н.
Булойчик Жанна Игнатьевна	с.н.с. кафедры физической оптики физического факультета Белорусского государственного университета, к.х.н.
Бызов Илья Владимирович	м.н.с. Института физики металлов УрО РАН
Воронова Елена Александровна	студент специализации кафедры теоретической физики Тверского государственного университета
Воскресенский Вячеслав Михайлович	аспирант Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

**Межеузовский сборник научных трудов
Выпуск 3, 2011**

Гавико Василий Семенович	<i>с.н.с. Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Гржегоржевский Кирилл Валентинович	<i>магистрант химического факультета Уральского федерального университета</i>
Грибанов Евгений Николаевич	<i>аспирант кафедры химии факультета естественных наук Орловского государственного университета</i>
Гринюк Виктор Николаевич	<i>научный сотрудник кафедры физики Северо-Кавказского горно-металлургического института, к.ф.-м.н.</i>
Громов Виктор Евгеньевич	<i>заведующий кафедрой физики Сибирского государственного индустриального университета, д.ф.-м.н., профессор</i>
Дерягин Анатолий Иванович	<i>с.н.с. лаборатории механических свойств Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Дрёмов Владимир Владимирович	<i>доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, к.ф.-м.н.</i>
Ермаков Анатолий Александрович	<i>заведующий лабораторией прикладного магнетизма Института физики металлов УрО РАН, д.ф.-м.н.</i>
Ефремов Вадим Викторович	<i>м.н.с. лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, к.т.н.,</i>
Жаков Сергей Васильевич	<i>с.н.с. Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Жеренкова Любовь Витальевна	<i>доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, к.ф.-м.н, доцент</i>
Жигунов Виктор Владимирович	<i>профессор кафедры физики естественнонаучного факультета Тульского государственного университета, д.т.н., профессор</i>
Завалишин Владимир Александрович	<i>с.н.с. лаборатории механических свойств Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Зажогин Александр Анатольевич	<i>с.н.с. лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, к.ф.-м.н.</i>
Зажогин Анатолий Павлович	<i>профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, д.ф.-м.н., профессор</i>
Зыков Тимур Юрьевич	<i>м.н.с. кафедры теоретической физики Тверского государственного университета</i>
Иванов Роман Петрович	<i>студент магистратуры кафедры магнетизма Тверского государственного университета</i>
Ивченко Владимир Александрович	<i>в.н.с. лаборатории пучковых воздействий Института электрофизики УрО РАН, д.ф.-м.н.</i>
Ильвес Владислав Генрихович	<i>н.с. Института электрофизики УрО РАН, к.т.н.</i>

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

Калинников Владимир Трофимович	<i>директор Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, академик РАН, д.х.н., профессор</i>
Кидяров Борис Иванович	<i>с.н.с. Института физики полупроводников СО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Киенская Карина Игоревна	<i>доцент кафедры коллоидной химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, к.х.н., доцент</i>
Ким Дмитрий Антонович	<i>магистрант кафедры теоретической физики Тверского государственного университета</i>
Комаров Павел Вячеславович	<i>доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, к.ф.-м.н., доцент</i>
Комяк Анатолий Иванович	<i>профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, д.ф.-м.н., профессор</i>
Коробов Сергей Владимирович	<i>аспирант кафедры проектирования и конструирования интегральных микросхем факультета электроники и компьютерных технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ»,</i>
Королева Любовь Федоровна	<i>в.н.с. лаборатории деформирования и разрушения Института машиноведения Уральского отделения РАН, д.х.н.</i>
Кортаев Владислав Юрьевич	<i>с.н.с. отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, к.х.н.</i>
Кутилин Павел Сергеевич	<i>студент специализации кафедры теоретической физики Тверского государственного университета</i>
Кутяшев Игорь Борисович	<i>инженер кафедры органической химии Уральского федерального университета</i>
Лавит Анна Игоревна	<i>аспирант кафедры физики Тульского государственного университета</i>
Ланин Сергей Николаевич	<i>заведующий лаборатории адсорбции и хроматографии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор</i>
Линников Олег Дмитриевич	<i>в.н.с. Института химии твёрдого тела УрО РАН, к.х.н.</i>
Ляхова Марина Борисовна	<i>доцент кафедры магнетизма Тверского государственного университета, к.ф.-м.н., доцент</i>
Марков Олег Иванович	<i>профессор кафедры теоретической физики и математического моделирования физико-математического факультета Орловского государственного университета, к.ф.-м.н.</i>
Мартынова Наталья Александровна	<i>студентка химического факультета Уральского федерального университета</i>

**Межеузовский сборник научных трудов
Выпуск 3, 2011**

Матюшкин Игорь Валерьевич	доцент кафедры проектирования и конструирования интегральных микросхем факультета электроники и компьютерных технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ», к.ф.-м.н.
Медведева Ирина Владимировна	в.н.с. Института физики металлов УрО РАН, д.ф.-м.н.
Михайлова Ольга Владимировна	студент специализации кафедры теоретической физики Тверского государственного университета
Мысик Алексей Александрович	н.с. Института физики металлов УрО РАН
Мясниченко Владимир Сергеевич	аспирант кафедры общей физики Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползуова
Мухамедзянова Дина Фиркатьевна	аспирант кафедра физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
Набокова Татьяна Андреевна	инженер Института физики металлов УрО РАН
Нгуен Ань Тьен	преподаватель кафедры неорганической химии Хошиминского государственного педагогического университета (Вьетнам), к.х.н.
Нгуен Туан Хань	студент химического факультета Хошиминского государственного педагогического университета (Вьетнам)
Олесюк Ольга Васильевна	аспирантка кафедры физики Сибирского государственного индустриального университета
Осипов Владимир Васильевич	заведующий лабораторией квантовой электроники ИЭФ Института электрофизики УрО РАН, д.ф.-м.н.
Остроушко Александр Александрович	заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, профессор кафедры физической химии, д.х.н.
Павлов Владимир Алексеевич	старший лаборант Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики факультета криогенной техники и кондиционирования кафедры физики, к.ф.-м.н.
Палатников Михаил Николаевич	заведующий сектором Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, к.х.н.
Патапович Мария Петровна	аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, преподаватель кафедры математики и физики Высшего государственного колледжа связи,
Петрик Галина Георгиевна	с.н.с. лаборатории теплофизики геотермальных систем Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, к.ф.-м.н.
Пичугина Дарья Александровна	доцент кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, к.х.н.

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

Платонов Вячеслав Владимирович	<i>н.с. Института электрофизики УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Постников Валерий Анатольевич	<i>доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, к.х.н.</i>
Родина Ирина Васильевна	<i>н.с. Института химии твёрдого тела УрО РАН</i>
Романов Денис Анатольевич	<i>аспирант кафедры физики Сибирского государственного индустриального университета</i>
Сагарадзе Виктор Владимирович	<i>заведующий лабораторией механических свойств Института физики металлов УрО РАН, д.т.н.</i>
Самсонов Владимир Михайлович	<i>заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета, д.ф.-м.н., профессор,</i>
Сафронов Александр Петрович	<i>профессор кафедры высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета, д.ф.-м.н., профессор</i>
Сдобняков Николай Юрьевич	<i>доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, к.ф.-м.н.</i>
Семенова Елена Михайловна	<i>доцент кафедры магнетизма Тверского государственного университета, к.ф.-м.н.</i>
Сергеев Игорь Николаевич	<i>доцент кафедры физических основ микро- и нанoeлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, к.ф.-м.н.</i>
Сидоров Николай Васильевич	<i>заведующий сектором Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, д.ф.-м.н.</i>
Смирнова Светлана Валерьевна	<i>инженер лаборатории деформирования и разрушения Института машиноведения Уральского отделения РАН, аспирант</i>
Сныга Юлия Геннадьевна	<i>студент кафедра физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова</i>
Созаев Виктор Адыгеевич	<i>профессор, заведующий кафедрой физики Северо- Кавказского горно-металлургического института, д.ф.-м.н., профессор</i>
Соковнин Сергей Юрьевич	<i>профессор, в.н.с, руководитель группы электрофизических технологий Института электрофизики УрО РАН, д.т.н</i>
Соколов Денис Николаевич	<i>аспирант кафедры теоретической физики Тверского государственного университета</i>
Стародуб Ольга Ростиславна	<i>н.с. Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, к.х.н.</i>
Старостенков Михаил Дмитриевич	<i>заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой общей физики Алтайского государственного технического университета им. И.И. Полнузова, д.ф.-м.н, профессор</i>

Супонев Николай Петрович	<i>доцент кафедры магнетизма Тверского государственного университета, к.ф.-м.н., доцент</i>
Тверьянович Юрий Станиславович	<i>заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, д.х.н., профессор</i>
Терентьев Дмитрий Иванович	<i>доцент кафедры физики Уральского института государственной противопожарной службы МЧС России, старший лейтенант внутренней службы, к.х.н.</i>
Тихонова Татьяна Владимировна	<i>ассистент кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева</i>
Томаев Владимир Владимирович	<i>с.н.с. кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета</i>
Тонкушина Маргарита Олеговна	<i>м.н.с. отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, аспирант кафедры физической химии</i>
Уймин Михаил Александрович	<i>с.н.с. Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Умрейко Дмитрий Степанович	<i>г.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, д.ф.-м.н., профессор</i>
Фадаиян Ахмад Реза (Иран)	<i>аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Ханькова Анастасия Владимировна	<i>аспирант Уральского государственного горного университета</i>
Хрипунов Юрий Вадимович	<i>аспирант кафедры теоретической физики и математического моделирования физико-математического факультета Орловского государственного университета</i>
Цурин Валерий Александрович	<i>с.н.с. Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.</i>
Чан Тхи Тху Зунг	<i>студент химического факультета Хошиминского государственного педагогического университета; г. Хошимин, Вьетнам</i>
Чинь Нгок Хоанг	<i>аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета.</i>
Щебетовская Наталья Витальевна	<i>ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>

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

Щербина
Ольга Борисовна

*н.с. Института химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного
центра РАН*

Щёголева
Нина Никифировна

н.с. Института физики металлов УрО РАН, к.ф.-м.н.

Эфрос
Борис Михайлович

*заведующий лабораторией высоких давлений Донецкого
физико-технического института НАН Украины, к.ф.-м.н.*

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
<i>Александров В.Д., Дремов В.В., Постников В.А., Щебетовская Н.В.</i> Расчет параметров зародышеобразования при кристаллизации расплавов по кривым охлаждения	5
<i>Ачеева Э.А., Гринюк В.Н., Созаев В.А.</i> О разрешающей способности электронных изображений разрабатываемых устройств с нанотехнологическими пленками	13
<i>Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.</i> Стандартные энтальпии образования кластеров системы Pb–Bi в конденсированной и паровой фазах	16
<i>Бжухатлов К.Ч., Сергеев И.Н.</i> Влияние термостимулированной сегрегации на плазмонный резонанс и плотность валентных электронов в поверхностном слое сплава Cu–Mn	20
<i>Грибанов Е.Н., Марков О.И., Хрипунов Ю.В.</i> Квантово-химическое моделирование кластеров висмута	27
<i>Дерягин А.И., Завалишин В.А., Сагардзе В.В., Ивченко В.А., Эфрос Б.М.</i> Образование наноразмерных кластеров в сплавах в процессе формирования субмикроструктурной структуры при интенсивной пластической деформации	33
<i>Жигунов В.В., Лавит А.И.</i> Математическое описание процесса фазообразования при получении микро- и нанокристаллов	39
<i>Жигунов В.В., Алёхина А.А.</i> Термодинамический анализ условий возникновения диссипативных фаз при взаимодействии микроструктур интерметаллидов	47
<i>Зажогин А.П., Умрейко Д.С., Комяк А.И., Зажогин А.А.</i> Исследование процессов образования ультрадисперсных оксидов урана из нитратных соединений уранила при воздействии сдвоенными лазерными импульсами	51
<i>Кидяров Б.И.</i> Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники	57
<i>Ким Д.А., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Воронова Е.А., Михайлова О.В., Зыков Т.Ю.</i> Исследование наноразмерных пленочных структур диоксида кремния эллипсометрическим методом	87
<i>Комаров П.В., Кутилин П.С., Жеренкова Л.В., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.</i> Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на макромолекулах днк	96
<i>Королева Л.Ф., Смирнова С.В.</i> Механохимические особенности полирования металлов трибохимически активными абразивными материалами	106
<i>Ляхова М.Б., Семенова Е.М., Супонев Н.П., Иванов Р.П.</i> Влияние наноструктуры на процессы перемагничивания гетерогенных сплавов типа R-Zr-Co-Cu-Fe	114
<i>Магомедов М.Н.</i> Об изменении поверхностной энергии при всестороннем сжатии или растяжении кристалла	120

<i>Матюшкин И.В., Коробов С.В.</i> Применение машины клеточных автоматов SOFTCAM для моделирования формирования нанокристаллов кремния в слое SiO _x	129
<i>Медведева И.В., Линников О.Д., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Мысик А.А., Бызов И.В., Набокова Т.А., Жаков С.В., Гавико В.Г., Щеголева Н.Н., Цурин В.А., Родина И.В., Платонов В.В., Осипов В.В., Ханькова А.В.</i> Седиментация нанопорошков магнетита в водном растворе в неоднородном магнитном поле	134
<i>Мясниченко В.С., Старостенков М.Д.</i> Изучение монометаллических и бинарных гцк-кластеров с осями симметрии пятого порядка	143
<i>Нгуен Ань Тьен, Нгуен Туан Хань, Чан Тхи Тху Зунг</i> Исследование условий синтеза нанокристаллов LaFeO ₃	150
<i>Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Кортаев В.Ю., Сафронов А.П., Гржегоржевский К.В., Мартынова Н.А., Кутяшев И.Б.</i> Физико-химические методы изучения нанокластерных полиоксомолибдатов и композиций на их основе	156
<i>Павлов В.А.</i> Термодинамическая теория плавления наночастиц	163
<i>Палатников М.Н., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Сидоров Н.В.</i> Воздействие концентрированных световых потоков на механические свойства и структуру керамического пентаоксида ниобия	167
<i>Патапович М.П., Чинь Х.Н., Булойчик Ж.И., Зажогин А.П.</i> Синтез нанокластеров оксидов кальция из солей, введенных в пористые тела, при лазернохимическом активировании процессов	176
<i>Петрик Г.Г.</i> О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле	181
<i>Пичугина Д.А., Мухамедзянова Д.Ф., Ланин С.Н.</i> Квантово-химическая диагностика реакционных центров в нанокластерах золота	188
<i>Романов Д.А., Будовских Е.А., Олесюк О.В., Громов В.Е.</i> Физические и химические особенности электровзрывного напыления электроэрозионностойких покрытий системы Mo–C–Cu	194
<i>Самсонов В.М.</i> Термодинамический подход к загадке теплоемкости наноструктурированных материалов	200
<i>Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Зыков Т.Ю., Соколов Д.Н., Воронова Е.А., Михайлова О.В.</i> Измерение вольт–амперных характеристик туннельного контакта вольфрам–золото	206
<i>Сныга Ю.Г., Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.</i> Структурная динамика кластеров серебра	217
<i>Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г.</i> Физико-химические свойства нанопорошков Al ₂ O ₃ –Al(Cu) полученных импульсным электронным испарением	222
<i>Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.</i> Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов	229

<i>Стародуб О.Р., Воскресенский В.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т.</i>	
Компьютерное моделирование упорядочения структурных единиц и кластеров в кристаллах ниобата лития	239
<i>Тихонова Т.В., Киенская К.И., Авраменко Г.В.</i>	
Исследование микроэмульсий методом акустической спектроскопии	246
<i>Томаев В.В., Тверьянович Ю.С., Бальмаков М.Д.</i>	
Наномодифицирование кристаллов β -AgI	252
<i>Чинь Н. Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П.</i>	
Спектральный контроль и управление процессами образования кластеров нитридов алюминия в плазме при воздействии на алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов	259
Аннотации статей на английском языке	264
Информация об авторах	273

ДЛЯ ЗАМЕТОК

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 3

Печатается с оригиналов авторов

Технический редактор А.В. Жильцов

Подписано в печать 2.12.2011. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 17,75. Тираж 100 экз. Заказ № 485.

Тверской государственный университет

Редакционно-издательское управление

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.