



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Межвузовский сборник
научных трудов

ВЫПУСК 4

ТВЕРЬ 2012

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 4

ТВЕРЬ 2012

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, 2012. – Вып. 4. –
364 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

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный
университет, 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед вами очередной выпуск межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», который уже хорошо зарекомендовал себя и имеет достаточно высокий для изданий такого типа импакт-фактор в Российской электронной библиотеке.

Многие прогнозы и проекты конца 20-го столетия, связанные с развитием нанотехнологии, к сожалению, не оправдались. Это касается, в частности, нанороботов и выращивания чипов в пробирках. Тем не менее, налицо ряд несомненных достижений как в области нанонауки, так и в области нанотехнологии. Среди достижений 2012 года, можно отметить создание нанолазеров, разработку компанией IBM транзисторов на углеродных нанотрубках, создание ряда устройств на основе графена.

Отличительная особенность данного научного направления, отраженная и в этом выпуске сборника – его междисциплинарность, тесная взаимосвязь между фундаментальными аспектами изучения наносистем и прикладными исследованиями, которые могут быть внедрены в промышленности, медицине и других разнообразных сферах деятельности. Среди авторов статей этого и предыдущих выпусков – преподаватели вузов, аспиранты и студенты, научные работники из академических и отраслевых научных институтов России и зарубежных стран.

Приглашаем к участию в последующих выпусках сборника как авторов уже опубликованных статей, так и потенциальных авторов из учебных, научных и производственных организаций.

Редакционная коллегия

УДК 54.544

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ РАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА МЕТОДАМИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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

Аннотация: Методами геометрической термодинамики показаны возможные варианты зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации компонентов в двухфазной зоне при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа.

Ключевые слова: равновесная кристаллизация, двухкомпонентные сплавы, геометрическая термодинамика, энергия Гиббса.

В основе термодинамических представлений о фазовых превращениях первого рода лежит анализ зависимости свободной энергии Гиббса G от температуры, давления, концентрации и др. [1-3]. Феноменологический подход к анализу функции $G = f(T)$ при постоянном давлении для индивидуального однофазного вещества сводится к анализу энергий $G = H - ST$, где $S = \int_0^T C_p dT$ – энтропия, H – энтальпия, C_p – теплоемкость. На рис. 1 показана подобная зависимость для жидкой $G_L(T)$ и для твердой $G_S(T)$ фаз. В силу того, что полный дифференциал $dG = -SdT + VdP$ (где V – объем, P – давление) и $(\partial G/\partial T)_p < 0$, с ростом температуры кривые $G(T)$ будут опускаться и будут обращены выпуклостью вверх, т.к. $(\partial^2 G/\partial T^2) < 0$.

В точке b пересекаются кривые $G_L(T)$ и $G_S(T)$. Эта точка соответствует температуре плавления T_L . При этой температуре соблюдается равновесие, т.к. $G_L = G_S$. Путь истинной зависимости $G(T)$ при охлаждении расплава с учетом фазового превращения проходит через точки a , b , e . Видно, что выше температуры T_L устойчива жидкая фаза, а ниже этих температур твердая фаза, т.к. в любой точке энергия Гиббса одной из фаз меньше энергии Гиббса другой фазы в этой же точке.

Вместе с тем, в литературе отсутствует подобное представление изменения энергий Гиббса G_S и G_L от температуры для сплавов. Выберем в качестве объекта для анализа энергий Гиббса систему эвтектического типа без взаимной растворимости компонентов (рис. 2). В правой части этого рисунка показаны некоторые схематические термограммы охлаждения, характеризующие равновесную кристаллизацию для чистых компонентов A , B и эвтектической смеси E , а также термограммы охлаждения одного

дозвтектического и заэвтектического состава. Точки $a_1 - a_5$ относятся к началу охлаждения расплавов, точки $b_1 - b_5$ – к началу плавления на линии ликвидуса, точки $e_2 - e_4$ – на линии солидуса, точки $f_1 - f_5$ – к завершению процесса охлаждения.

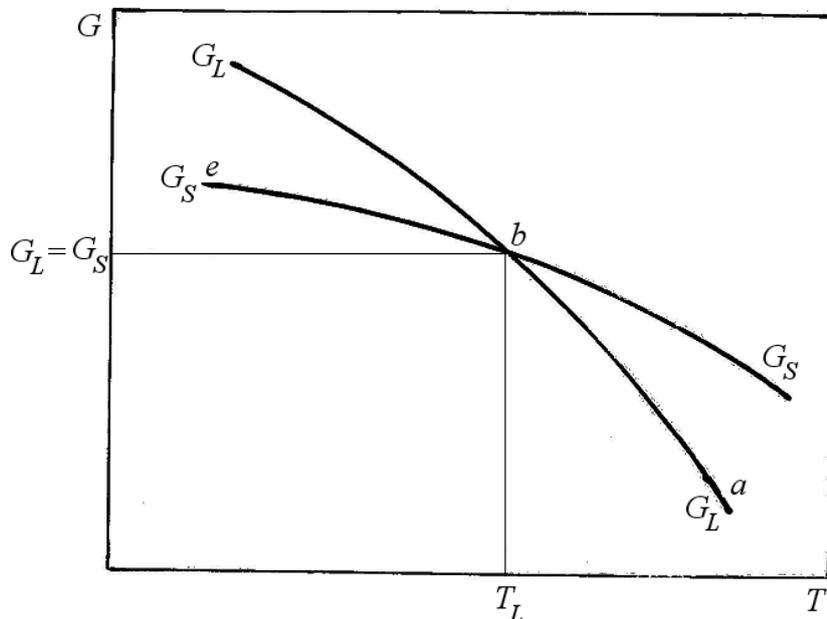


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса G от температуры T для твердой G_S и жидкой G_L фаз

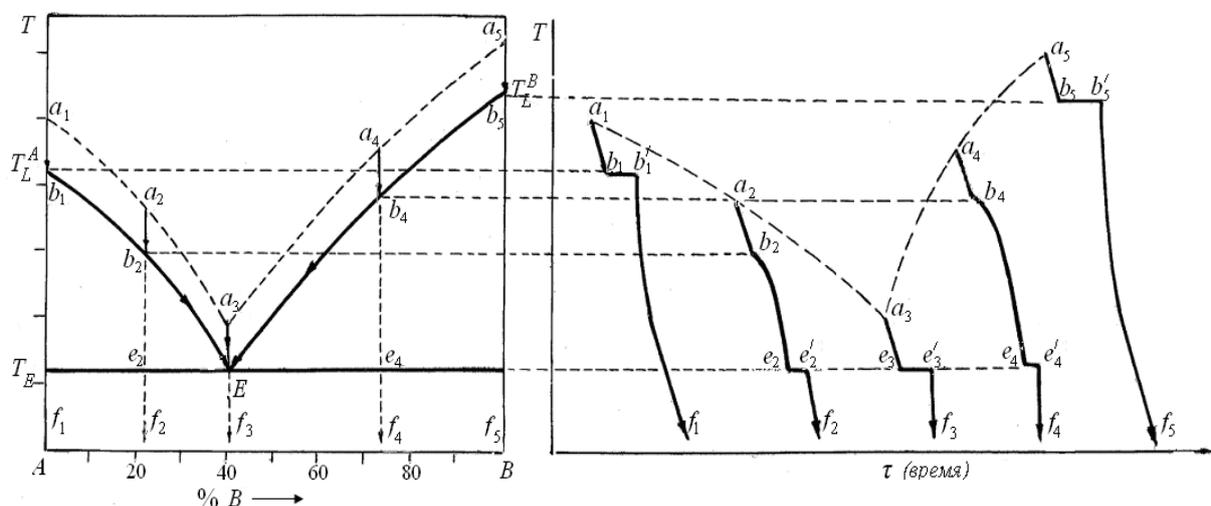


Рис. 2. Диаграмма состояния эвтектического типа с путями охлаждения (слева) и термограммы охлаждения компонентов $A(1)$, $B(5)$, сплава эвтектического состава $E(3)$ и одного доэвтектического (2) и одного заэвтектического (4) сплавов

Равновесная диаграмма состояния обычно строится при плавлении сплавов. При охлаждении сплавов также строится подобная диаграмма, но точки ликвидуса и солидуса фиксируются при охлаждении слабо

прогретых расплавов при медленном охлаждении. Пунктирными линиями выше линии ликвидуса отмечены «предельные» температуры прогрева расплавов, после охлаждения которых, еще имеет место квазиравновесная кристаллизация с практическим отсутствием переохлаждений [4].

При кристаллизации сплавов следует иметь ввиду, что состояние системы проходит через три зоны – жидкую, жидко-твердую и твердую. Учитывая отсутствие в литературе надежных данных по зависимости $G = f(T)$ для сплавов, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения $G_L^{AB}(T)$ для жидкого раствора, $G_{LS}^{AB}(T)$ для смеси компонентов в области жидко-твердого состояния, $G_S^{AB}(T)$ для твердой эвтектической смеси.

Рассмотрим бинарную систему $A+B$ эвтектического типа без взаимной растворимости компонентов в твердой фазе. Здесь возможны два варианта анализа энергии Гиббса. Первый – это анализ температурной зависимости $G_L^{AB}(T)$, $G_{LS}^{AB}(T)$, $G_S^{AB}(T)$ для сплава $A+B$ фиксированного состава с учетом фазовых превращений. Второй – анализ $G_L(T)$ для жидкого раствора фиксированного состава, $G_S^A(T)$ и $G_S^B(T)$ для кристаллов A и B , т.к. имеем в конечном итоге механическую смесь кристаллов индивидуальных веществ A и B с учетом изменения концентрационной зависимости $G_L = f(T, x)$ в области жидко-твердого состояния.

На рис. 3 на диаграмме состояния, обозначенной пунктирными линиями, показан первый из предполагаемых вариантов как для доэвтектических (I) так и для заэвтектических (II) сплавов. Для доэвтектического сплава 2 фиксированного состава ниже температуры T_{L2} на линии b_2e_2 должны сходиться три кривые: $G_{L1}^{AB}(T)$, $G_{LS1}^{AB}(T)$ и $G_{S1}^{AB}(T)$. Выбор этих энергий связан с тем, что выше T_{L2} устойчив жидкий раствор. Ниже температуры ликвидуса выделяются кристаллы A , а при температуре солидуса T_{S2} затвердевает эвтектическая смесь кристаллов $A-B$. При этом общее содержание компонентов A и B сохраняется неизменным как выше T_{L2} , так и ниже T_{L2} и T_{S2} . Выше T_{L2} $G_{L2}^{AB} < G_{LS2}^{AB} < G_{S2}^{AB}$. Между T_{L2} и T_{S2} до точки O_2 $G_{LS2}^{AB} < G_{L2}^{AB} < G_{S2}^{AB}$, а после O_2 $G_{LS2}^{AB} < G_{S2}^{AB} < G_{L2}^{AB}$. Ниже эвтектической температуры T_E , $G_{S2}^{AB} < G_{LS2}^{AB} < G_{L2}^{AB}$. Для заэвтектической зоны II сходятся кривые $G_{L4}^{AB}(T)$, $G_{LS4}^{AB}(T)$, $G_{S4}^{AB}(T)$, а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектической области I, за исключением того, что между температурами T_{L4} и T_{S4} выделяются кристаллы B .

На рис. 3 жирными линиями выделены изменения энергии Гиббса для остывающей жидкой фазы, равновесной кристаллизации между температурами ликвидуса и солидуса и дальнейшего охлаждения твердой фазы. Эти линии соответствуют кривым охлаждения сплавов для до- и заэвтектического составов, показанных на рис. 2.

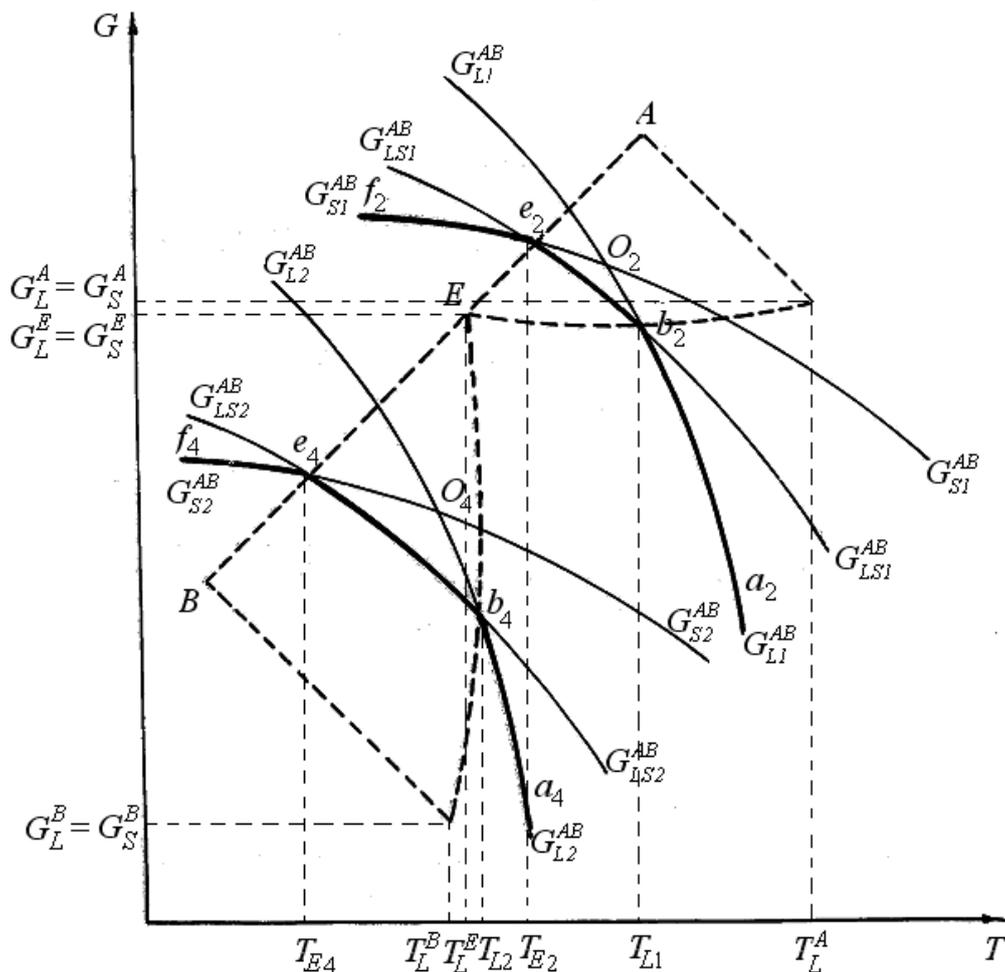


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от температуры для расплавов бинарной системы эвтектического типа в доэвтектической (1) и в заэвтектической (2) областях

Кривые $G(T)$, разобранные на рис. 3, относятся к анализу зависимости энергий Гиббса в разных фазовых областях при неизменной концентрации компонентов, в том числе для жидко-твёрдого состояния. Но даже в этом случае общая концентрация компонентов A и B остается постоянной, т.к. при выпадении, например кристаллов A в доэвтектической области, расплав обедняется компонентом A и обогащается компонентом B . С учетом этого обстоятельства возможен вариант анализа энергий Гиббса G_S^A и G_S^B для твердых компонентов A и B и энергий $G_L(T, x)$ в области жидко-твёрдого состояния.

Дабы избежать спекуляций о влиянии концентрации второй компоненты на G_S^A и G_S^B , рассмотрим одну лишь доэвтектическую зону (I) диаграммы состояния для механической смеси без взаимной растворимости компонентов A и B (рис. 4). На этом рисунке показан ход кривых G_S^A , G_S^B , $G_L(T)$.

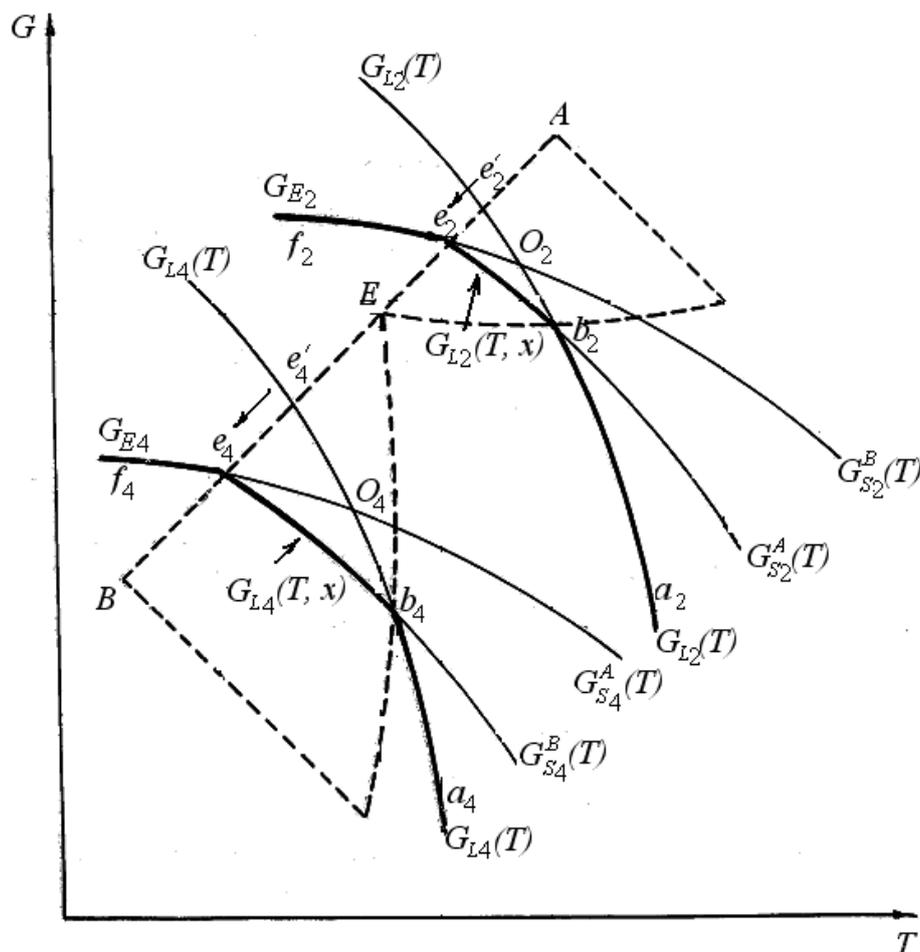


Рис. 4. Пути изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации для сплавов до- (2) и заэвтектического (3) составов.

В двухфазной области от точки b_2 до точки e_2 энергия Гиббса зависит от температуры T и концентрации $x - G_L(T, x)$, т.к. при кристаллизации происходит изменение фазового состава жидкости (она обогащается компонентом B). В результате кривая $G_L(T, x)$ будет смещаться к эвтектике E , точка e_2' переместиться к точке e_2 , а новая кривая $G_L(T, x)$ при некоторой фиксированной избыточной концентрации x одного из компонента (в нашем случае компонентом B) будет проходить через точки a_2, b_2, e_2, f_2 . Аналогичным образом меняются энергии $G_{L4}(T)$, $G_{S4}^A(T)$, $G_{S4}^B(T)$ и для заэвтектической области. Следовательно,

пути изменения энергии Гиббса при охлаждении с учетом процесса кристаллизации, будут проходить по пути $a_2 \rightarrow b_2 \rightarrow e_2 \rightarrow f_2$ для доэвтектического сплава и по пути $a_4 \rightarrow b_4 \rightarrow e_4 \rightarrow f_4$ для заэвтектического сплава.

Таким образом, пользуясь термограммами охлаждения сплавов и диаграммой состояния можно спрогнозировать закономерности температурно-концентрационных зависимостей энергии Гиббса при кристаллизации.

Библиографический список:

1. **Коттрелл, А.Х.** Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Металлургиздат, 1961. – 288 с.
2. **Чалмерс, Б.** Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
3. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия / А.А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
4. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В. Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.

УДК 532.6:546.22

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА НАНОРАЗМЕРНЫХ
ГЕТЕРОСТРУКТУР СВИНЦА НА НИКЕЛЕ**

А.Г. Бембель, С.А. Васильев, В.М. Самсонов

*Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый пер., 35
samsonoff@inbox.ru*

Аннотация: Эпитаксиальный рост наноразмерных гетероструктур (островков) свинца на никеле моделировался с использованием метода изотермической молекулярной динамики. Выявлены специфические закономерности эпитаксии в металлических системах по сравнению с леннард-джонсовскими системами. Конфигурации островков свинца, полученные с помощью эпитаксиального роста, сравнивались с конфигурациями, полученными путем кристаллизации нанок капель свинца на гранях (100) и (111) монокристаллического никеля. Моделировался также процесс автоэпитаксии никеля.

Ключевые слова: *эпитаксия, наноразмерные гетероструктуры, островки свинца на никеле, изотермическая молекулярная динамика.*

Свинец широко используется в технологиях микроэлектроники. В частности, он входит в состав наиболее распространенного припоя, отвечающего эвтектическому сплаву с оловом, в состав пьезокерамики и ряда других активных и пассивных элементов электроники. И хотя из экологических соображений в последние годы большое внимание уделяется разработке и использованию бессвинцовых припоев и других, не содержащих свинца функциональных материалов, вполне возможно, что свинец и его сплавы могут найти применение в качестве наноразмерных пассивных элементов нанoeлектроники (проводников). Как отмечалось в нашей работе [1], имеются также перспективы распространения технологии пайки на наноразмерные масштабы.

В [2-4] с использованием разработанной нами компьютерной программы, основывающейся на применении метода изотермической молекулярной динамики, воспроизводился процесс молекулярно-лучевой эпитаксии в леннард-джонсовских системах, т.е. процесс формирования наноразмерных гетероструктур на твердых поверхностях при конденсации на них атомов из пучка наноразмерного сечения. Следует особо отметить, что нами моделируется динамика эпитаксиального роста, тогда как в большинстве работ молекулярная динамика используется для изучения структурных превращений в заранее заданных кластерах на твердых поверхностях. Одно из исключений отвечает работе [5].

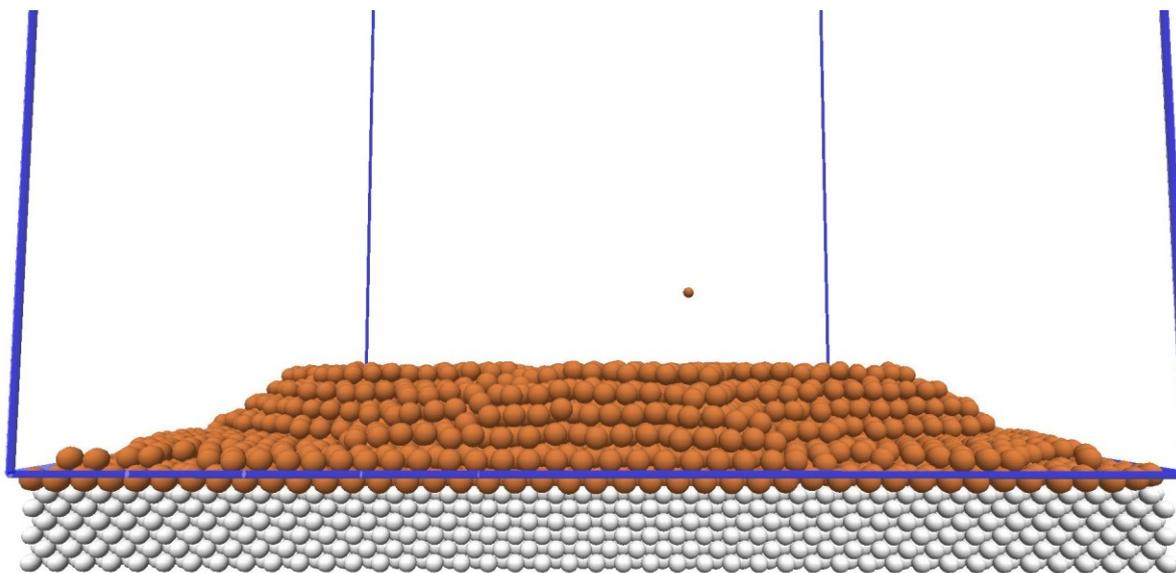
Наиболее примечательный результат компьютерных экспериментов на леннард-джонсовских системах, который позволил предложить классификацию пучков по диаметру, сводится к следующему. Было

установлено, что при диаметрах пучка $D^* < 20$ в леннард-джонсовских системах формируется единственный островок, тогда как при больших диаметрах под пучком имеет место формирование множественных малых островков по механизму Фольмера-Вебера. При дальнейшем росте эти островки частично сливаются, образуя неоднородную по толщине островковую пленку. Соответственно мы назвали ситуацию, отвечающую $D^* < 20$, случаем пучка малого диаметра, а ситуацию, отвечающую $D^* > 20$ – случаем пучка большого диаметра.

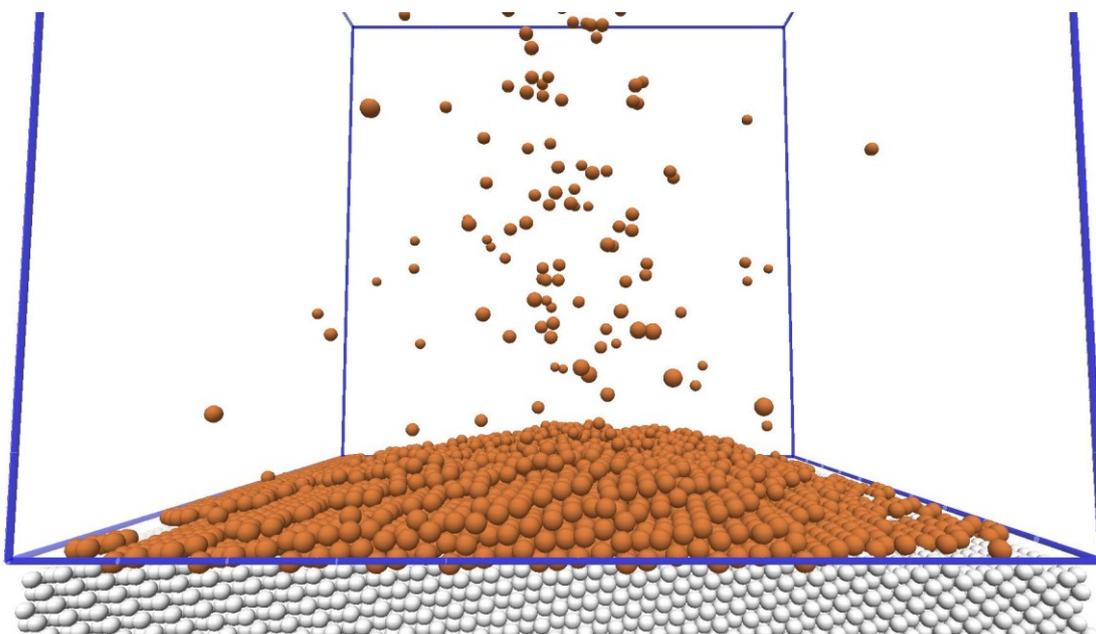
При моделировании эпитаксиального роста островков свинца на поверхности никеля, а также автоэпитаксии никеля нами использовался потенциал сильной связи [6]. Было обнаружено, что при эпитаксии свинца на никеле формируется единственный островок, достаточно однородный по толщине как $D^* < 20$, так и при $D^* > 20$. Здесь $D^* = D/a$ – приведенный диаметр пучка (a – эффективный диаметр атома пучка). На рис. 1 представлены промежуточные конфигурации, отвечающие формированию наноразмерных гетероструктур на поверхности монокристаллического никеля путем конденсации на ней атомов свинца. Рис. 1а отвечает эпитаксии на грани (100), а рис. 1б – на грани (111). Обоим случаям, представленным на рис. 1, отвечает диаметр пучка $D = 4,8$ нм, т.е. приведенный диаметр $D^* = 15$. Как видно из рисунка, при эпитаксии свинца на грани (100) формируется квазиплоская конусообразная структура, тогда как при эпитаксии на грани (111) растущий нанокристалл имеет округлую форму, близкую к шаровому сегменту. Иными словами, данная гетероструктура напоминает по форме каплю жидкости.

На рис. 2 представлены результаты, отвечающие случаю атомного пучка большого диаметра $D = 9,6$ нм, т.е. приведенного диаметра $D^* = 30$. Из рисунка видно, что в данном случае квазиплоские структуры формируются как на грани (100), так и на грани (111). Однако в первом случае также наблюдается конусообразная морфология островка, тогда как во втором случае его латеральная проекция имеет округлую форму.

Представляет интерес сравнить морфологию островков Pb , полученных методом эпитаксиального роста и путем конденсации нанокпель свинца на такой же твердой поверхности. На рис. 3 показаны наноразмерные гетероструктуры, т.е. нанокристаллы свинца, полученные в компьютерных экспериментах путем кристаллизации соответствующих нанокпель на гранях никеля (100) и (111). Такой процесс кристаллизации можно рассматривать как процесс растекания в условиях постепенного охлаждения: температура уменьшалась от $500K$ до $200K$. Иными словами, процесс растекания сопровождался постепенной кристаллизацией и релаксацией получающегося нанокристалла.

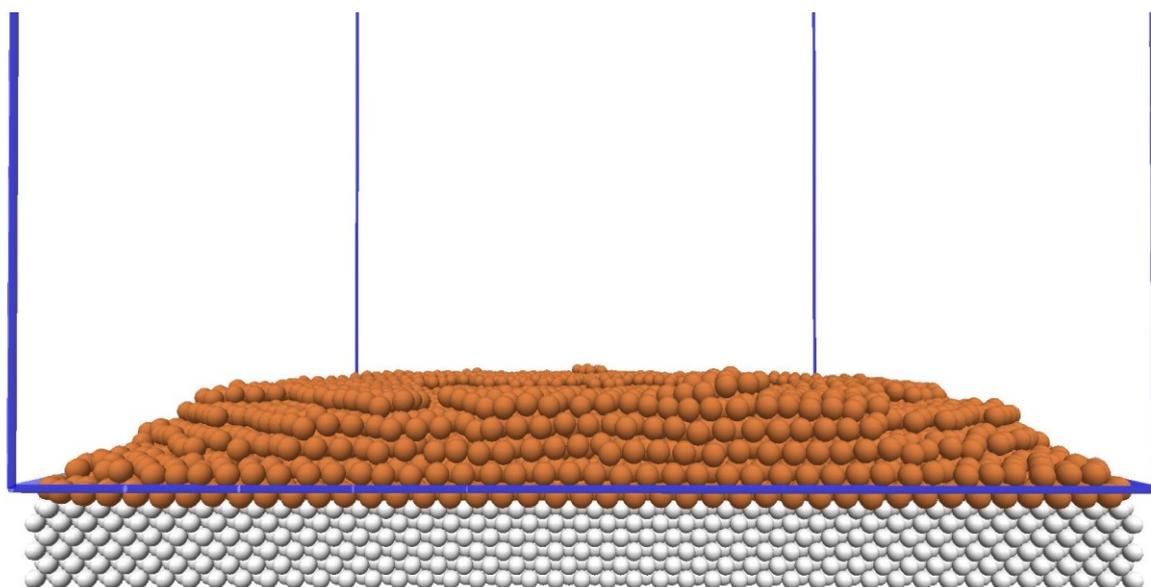


а

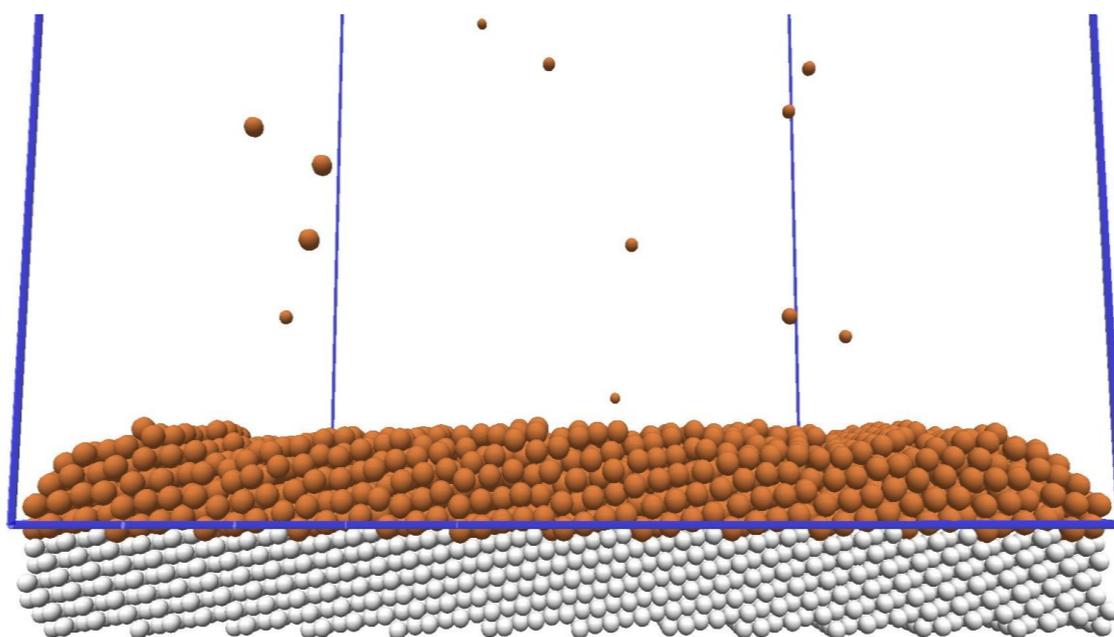


б

Рис. 1. Гетероструктуры, сформированные на поверхности Ni при конденсации на ней атомов Pb из пучка с приведенным диаметром $D^* = 15$: а – эпитаксия на грани (100), б – на грани (111) (общее число испущенных атомов свинца $N = 10000$, абсолютная температура $T = 200K$)

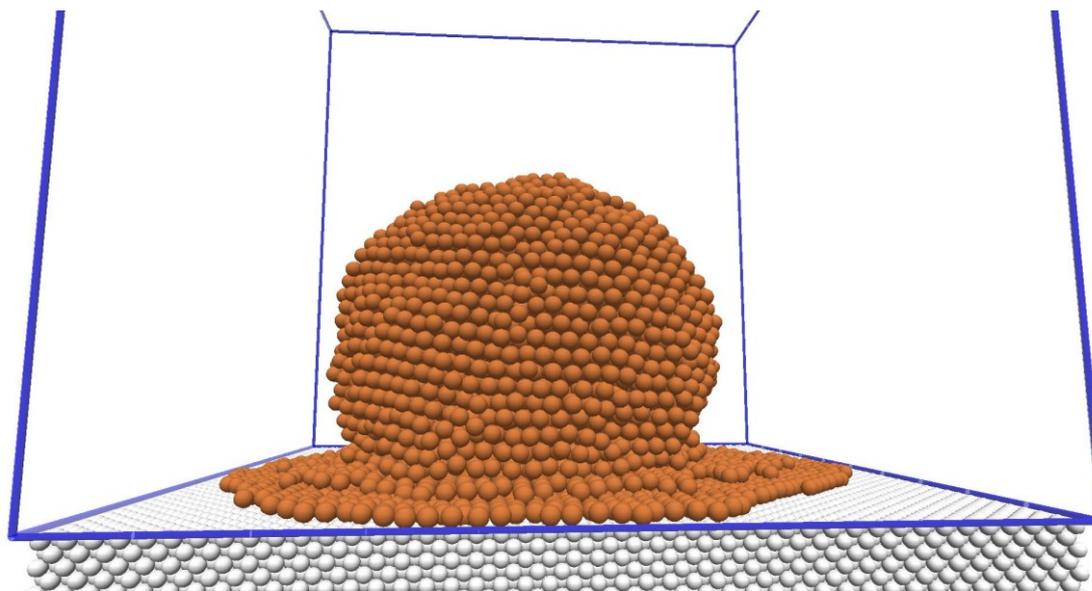


а

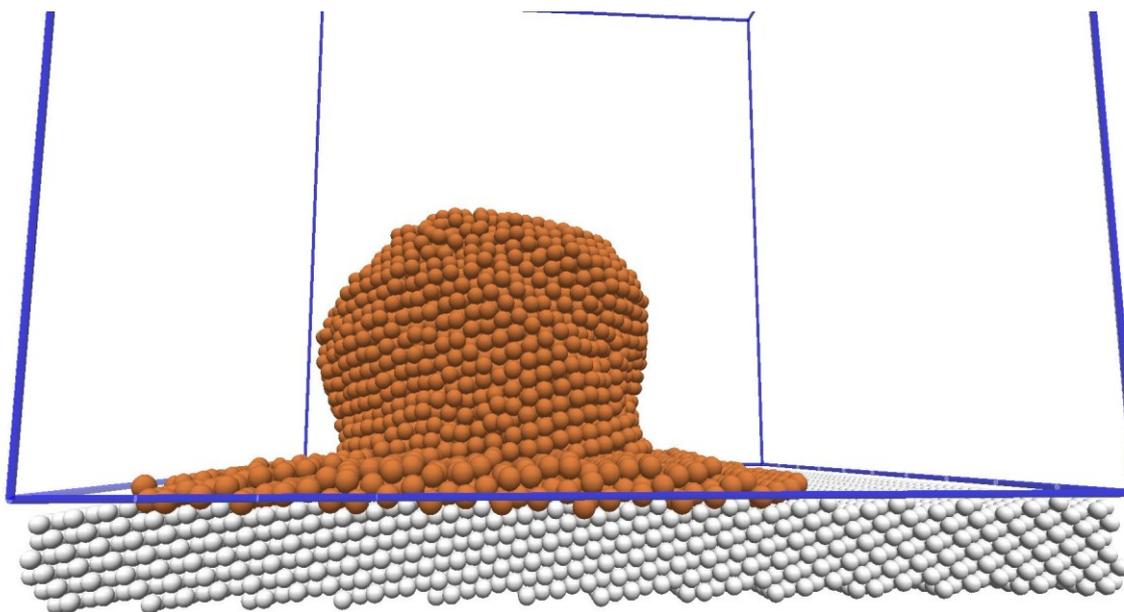


б

Рис. 2. Гетероструктуры, сформированные на поверхности Ni при конденсации на ней атомов Pb из пучка с приведенным диаметром $D^* = 30$: а – эпитаксия на грани (100), б – на грани (111) (общее число испущенных атомов свинца $N = 10000$, абсолютная температура $T = 200K$)



а



б

Рис. 3. Гетероструктура, полученная в компьютерном эксперименте путем кристаллизации нанокляпи Pb , помещенной на поверхность монокристаллического Ni : а - грань (100), б - грань (111). ($N = 10000, T = 500 - 200K$)

Сравнение рис. 1 и 2 с рис. 3 показывает, что гетероструктуры *Pb*, полученные путем эпитаксиального роста и с помощью кристаллизации нанокapель заметно отличаются по морфологии. В частности, следует отметить, что для гетероструктур, полученных путем кристаллизации нанокapель, характерно формирование выраженного прекурсионного монослоя, который наблюдается и при изотермическом растекании (см. рис. 4, а также [7-9]).

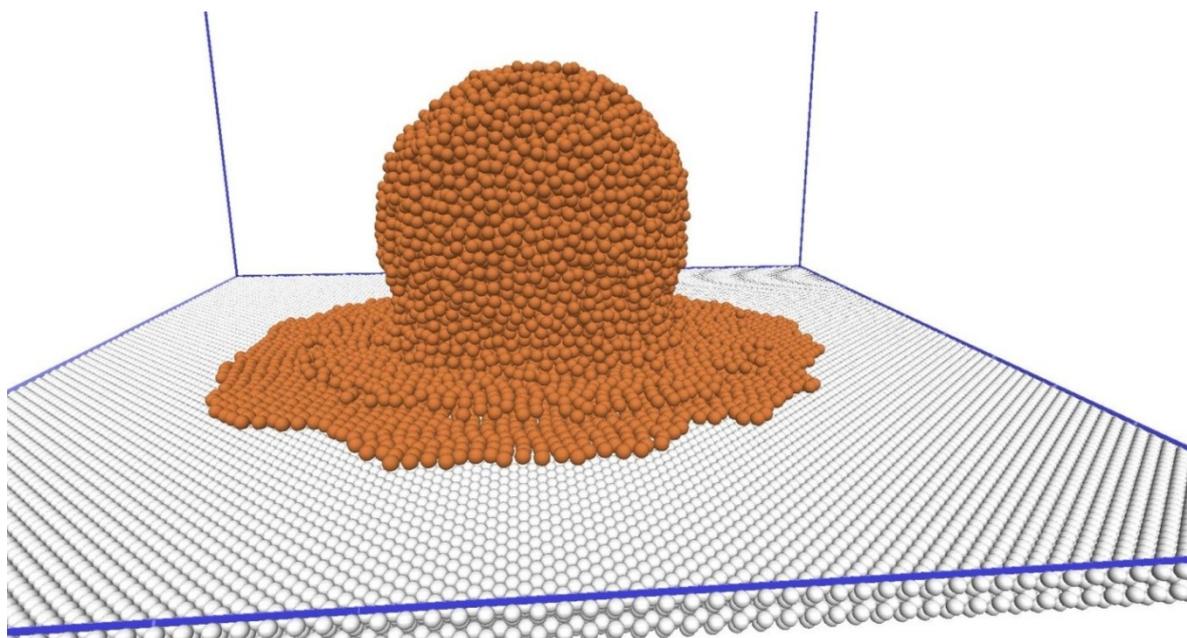
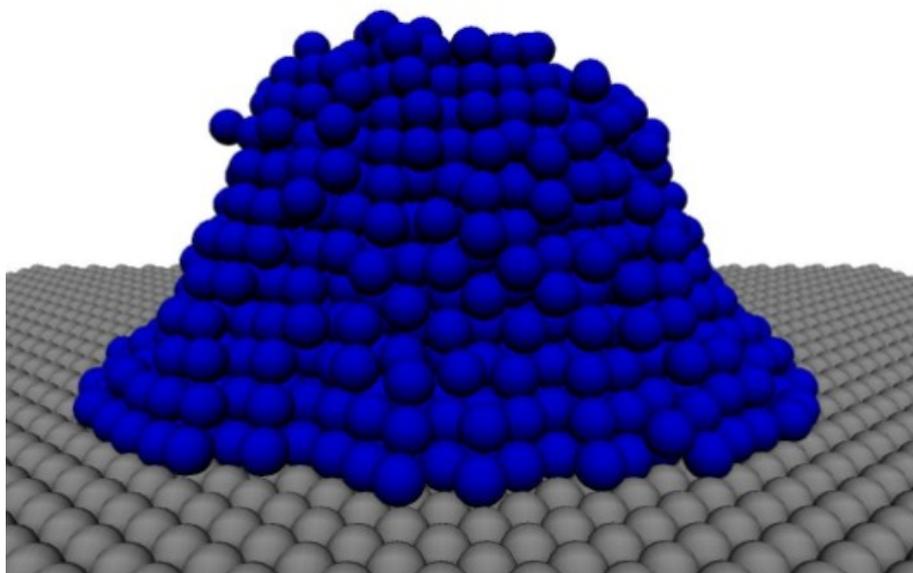
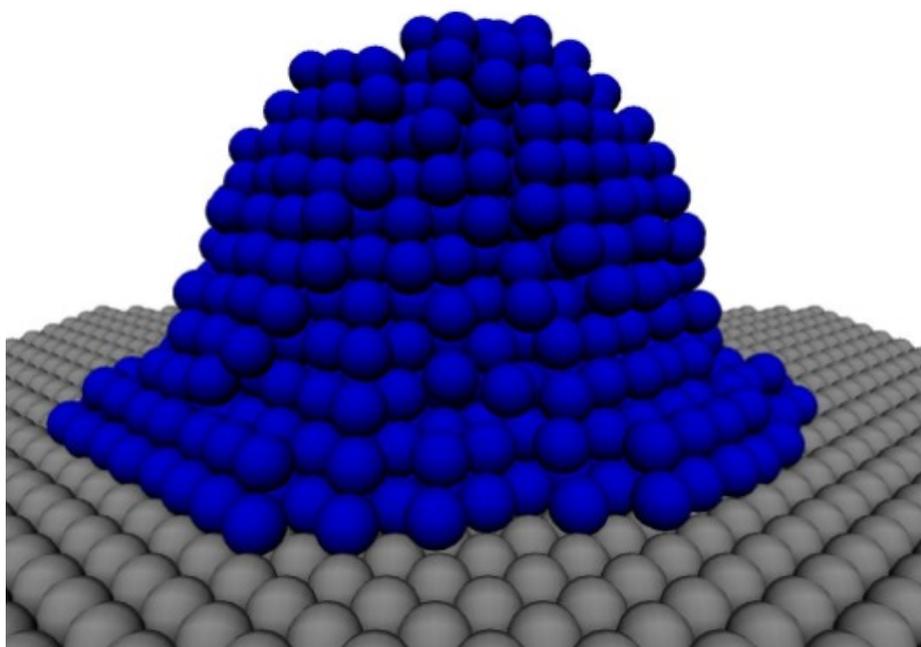


Рис. 4. Одна из промежуточных конфигураций, построенная на основе результатов молекулярно-динамического моделирования растекания нанокapли расплава свинца, содержащей $N=15000$ атомов по грани (100) монокристаллического никеля. Температура капли $T=600K$ отвечает макроскопической температуре плавления свинца

Вместе с тем, вывод о существенном различии морфологии гетероструктур, полученных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии и путем кристаллизации нанокapель, не являются универсальным. На рис. 5 показаны конечные молекулярно-динамические конфигурации, отвечающие островкам никеля на поверхности монокристаллического никеля, полученные путем кристаллизации наноразмерной капли и методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Видно, что эти островки очень сходны по морфологии и имеют округлую форму, хотя форма основания существенно отличается от окружности вследствие дискретной (атомистической) структуры подложки.



а



б

Рис. 5. Кристаллические островки никеля, состоящие из 800 атомов: а – островок, сформировавшийся при кристаллизации нанокapли никеля на грани никеля (100), б – островок, образовавшийся в условиях автоэпитаксии при диаметре пучка, отвечающего 25 атомным диаметрам

Следует особо отметить, что форма островков Ni , наблюдавшихся в наших компьютерных экспериментах, сходна с формой островков в массиве соответствующих нанокластеров, полученном в Массачусетском технологическом институте в лабораторных условиях [10]. Этот массив показан на рис. 6. К сожалению, в отчете [10] не отмечается, каким образом эти островки были получены и как они помещались на полимерную подложку.

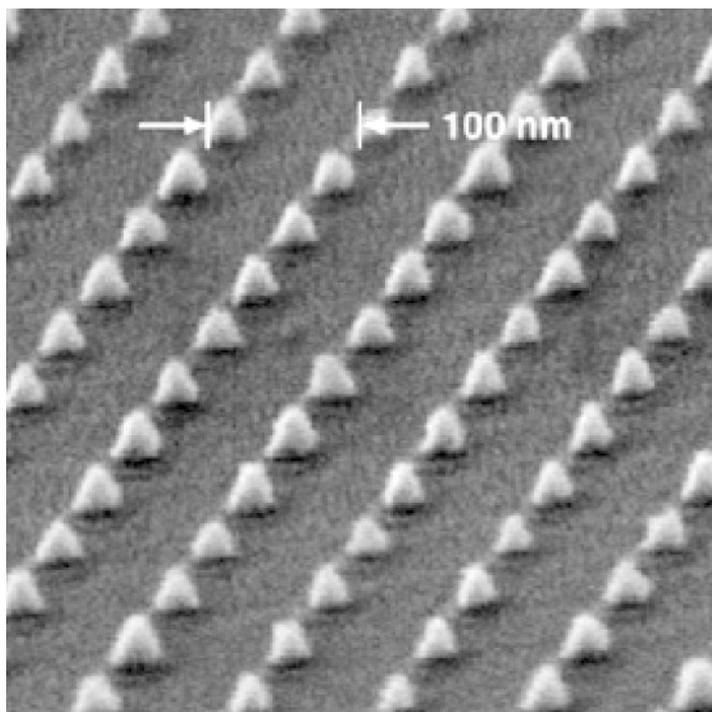


Рис. 6. Островки Ni на полимерной подложке, полученные в Массачусетском технологическом институте [10]

С прикладной точки зрения, полученные нами результаты представляют интерес в том отношении, что они демонстрируют возможность осуществления как новой технологии получения наноразмерных гетероструктур посредством взаимодействия между нанокластерами и твердой поверхностью, так и нового варианта эпитаксиальной технологии, при котором наноразмерный островок формируется на заданном участке подложки с помощью узко сфокусированного молекулярного пучка наноразмерного сечения. Возможность использования свободных кластеров для последующего помещения на подложку также представляется вполне реальной, поскольку к настоящему времени уже созданы генераторы кластеров [2].

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и гранта РФФИ (проект № 11-02-58003 p_сибирь_a).

Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса пайки дорожек наноразмерной шины / В.М. Самсонов, Д.А. Зыков // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2009. – Вып. 42. – С. 54-62.
2. **Пушкарь, М.Ю.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса роста наноструктур из атомного пучка: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Максим Юрьевич Пушкарь. – Тверь: Тверской государственный университет, 2006. – 130 с.
3. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое исследование закономерностей и механизмов конденсированного роста островковых пленок / А.Г. Бембель // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2009. – № 3. – С. 106-111.
4. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое исследование закономерностей и механизмов конденсационного роста островковых пленок / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1203-1205.
5. **Liang, M.H.** Computer simulation of epitaxial growth of silicon on *Si* (001) surface / M.H. Liang, X. Xie, S. Lie // International Journal of Modern Physics B. – 2002. – V. 16. – P. 227-232.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
7. **Webb, E.B.** Precursor film controlled wetting of *Pb* on *Cu* / E.B. Webb, G.S. Grest, D.R. Heine // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – P. 236102-1-236102-4.
8. **Benhassine, M.** Nonreactive spreading at high-temperature revisited for metal systems via molecular dynamics / M. Benhassine, E. Saiz, A.P. Tomsia, J.De Coninck // Langmuir. – 2009. – V.25. – № 19. – P. 11450-11458.
9. **Humfeld, K.D.** Analysis of pseudopartial and partial wetting of various substrates by lead / K.D. Humfeld, S. Garoff, P. Wynblatt // Langmuir. – 2004. – V. 20. – № 7. – P. 2726-2729.
10. **Smith, H.I.** Nanostructures Technology, Research and Applications / H.I. Smith, D.J.D. Carter, J.G. Goodberlet et al. // RLE Progress Report. – 1998. – №. 141. – P. 29-66.

УДК 532.6:537.534

ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА (100)Cu-4 ат. %Mn

К.Ч. Бжихатлов

*Кабардино-Балкарский государственный университет
Российская Федерация, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
kfome@kbsu.ru*

Аннотация: Методом дифракции медленных электронов в интервале $T = 300...875K$ исследовано влияние термостимулированной сегрегации на морфологию поверхности монокристаллического сплава (100)Cu-4 ат. %Mn. По форме и профилю дифракционных рефлексов оценивается совершенство поверхности сплава.

Ключевые слова: дифракция медленных электронов, профиль дифракционного рефлекса, термостимулированная сегрегация, Cu-Mn.

Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) благодаря малой глубине проникновения электронов широко применяется для качественного анализа периодической структуры тонких внешних атомных слоев. Кроме того, анализ профиля распределения интенсивности дифракционного рефлекса позволяет получать информацию о морфологии поверхности (ступеньки, искажения решетки, межфазные границы и др.), которая, в свою очередь, влияет на свойства поверхности. Важно учитывать размеры области поверхности, информацию о которой дает эксперимент. В обычных дифрактометрах эта область составляет ~ 30 нм, что труднодостижимо для электронно-микроскопических методов [1, 2]. Анализ профиля интенсивности выделился в отдельное научное направление - SPA-LEED [3], в котором применяются анализаторы высокого разрешения, но, даже применяя обычное фотометрирование дифракционных рефлексов, можно судить о совершенстве поверхности кристалла.

Бинарная система Cu-Mn интересна тем, что атомы Cu и Mn способны формировать двумерные сплавы с дальним магнитным порядком [4]. При разработке таких структур необходимо учитывать влияние кристаллографического строения и состава подложки, а также внешних условий на свойства двумерного сплава. Целью данной работы было исследование методом ДМЭ влияния термостимулированной сегрегации на атомную структуру и морфологию поверхности монокристаллического сплава Cu-4 ат. %Mn.

Предметом изучения была поверхность грани (100) монокристаллического твердого раствора Cu-4 ат. %Mn. Исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума ($p \sim 10^{-8}$ Па) на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа

[5]. Источником зондирующих электронов служила электронная пушка, способная формировать монохроматичный первичный пучок с энергией $E_p \sim 50 \dots 2000$ эВ. Угол падения электронов на образец во всех случаях составлял $\sim 25^\circ$. Поверхность монокристалла очищалась с помощью нескольких циклов ионно-аргонного распыления при $E_p \sim 1$ кэВ и угле падения ионов $\sim 45^\circ$. Интенсивность и форму профилей дифракционных рефлексов, наблюдаемых на экране-коллекторе, контролировали с помощью цифровой видеокамеры и соответствующего программного обеспечения. Параметры дифракционных максимумов регистрировали как функцию температуры отжига в диапазоне $T = 295 \dots 875$ K при ступенчатом нагреве и охлаждении в условиях близких к равновесию. По полученным данным строили 3D-модели профиля рефлекса в программном пакете «Origin Pro».

Фотометрические измерения показали, что ДМЭ-картины от очищенной поверхности монокристалла $(100)Cu-4$ ат. %Mn имеют яркие рефлексы и симметрию, соответствующую структуре (1×1) выбранной грани. Они характеризуются относительно высоким уровнем фона, и анизотропно уширенными дифракционными максимумами.

На рис. 1а,б представлены дифракционные картины от поверхности $(100) Cu-4$ ат. %Mn, зарегистрированные при комнатной температуре и энергии первичного пучка $E_p = 70$ эВ, а также 3D-представление интенсивности зеркального рефлекса. Рис. 1 а соответствует очищенной поверхности, рис. 1 б – поверхности после отжига и охлаждения.

На дифракционных картинах от поверхности отожженного образца при комнатной температуре (рис. 1б) сверхструктурные рефлексы не наблюдаются. Это согласуется с выводами работы [4], в которой формирование поверхностной фазы $c(2 \times 2)$ в процессе напыления Mn на грань $(001)Cu$ начиналось при $\theta_{Mn} > 0,3$ монослоя. С другой стороны, из 3D-моделей рефлексов видно, что, несмотря на отсутствие новой 2D-фазы, атомная структура поверхности кристалла $(100)Cu-4$ ат. %Mn существенно изменяется: в результате отжига и сегрегации Mn падает интенсивность как самого зеркального рефлекса, так и фона под ним. Кроме того он несколько сужается, однако в целом структурное совершенство поверхности, определяемое как отношение ширины пика на полувысоте к его интенсивности, ухудшается (это отношение уменьшается на 30%). Совершенство также можно оценить по степени «вытянутости» среза пика, то есть по отношению малой полуоси эллипса к большой на срезе рефлекса. Сечение профиля рефлекса становится более вытянутым

(приблизительно на 10%), что также подтверждает ухудшение поверхности после отжига.

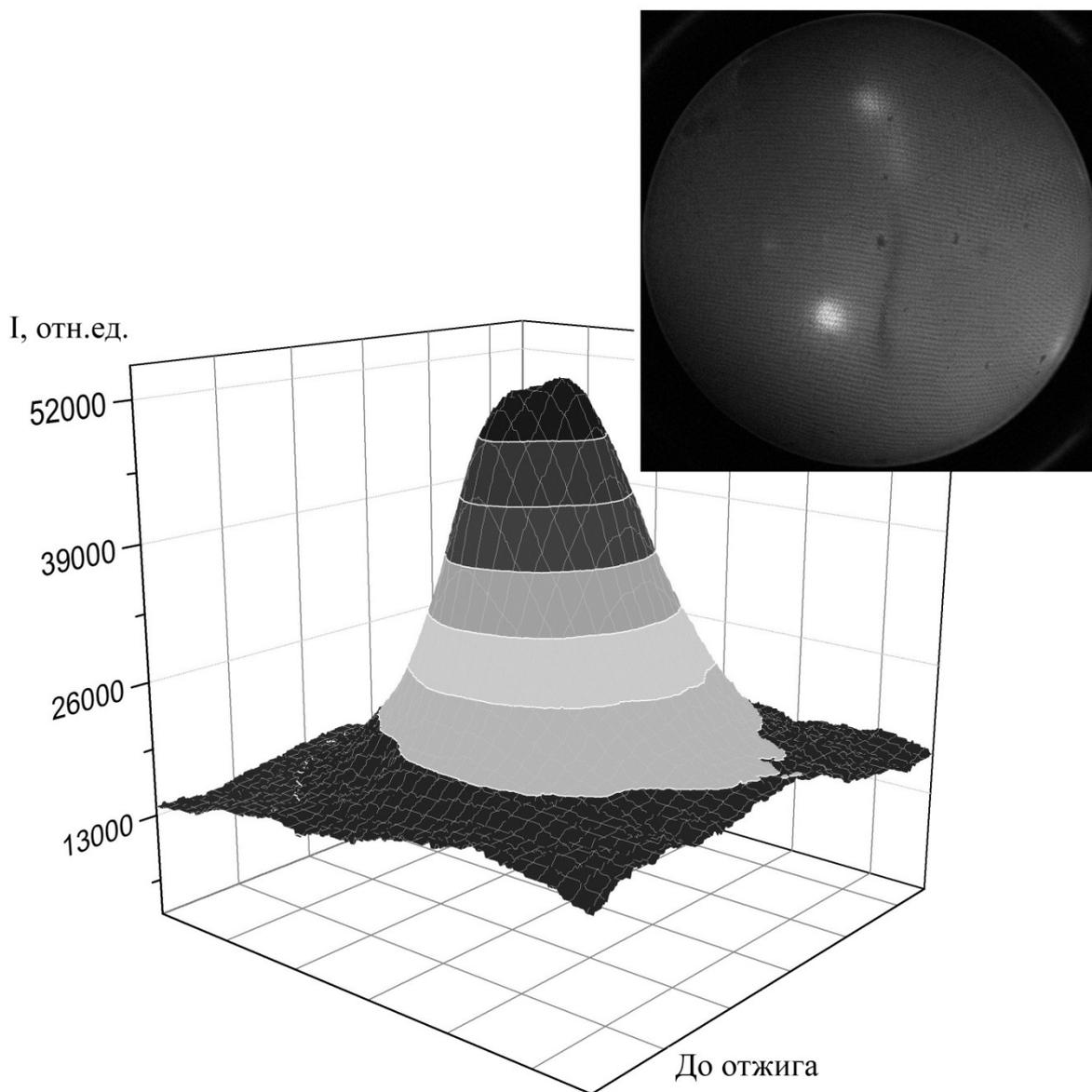


Рис. 1а. ДМЭ-картины и 3D-профили дифракционного рефлекса (00) от поверхности (100) $\text{Cu} - 4 \text{ ат. \% Mn}$ при комнатной температуре и энергии зондирующих электронов $E_p = 70$ эВ для поверхности полученной после ионной очистки

Причиной ухудшения совершенства поверхности предположительно является замещение почти 20% атомов Cu в узлах поверхностной решетки атомами Mn . Факторы, обусловленные увеличением параметра поверхностной элементарной ячейки при добавлении Mn [6] и

уменьшением эффективной массы рассеивающих центров, не столь существенны.

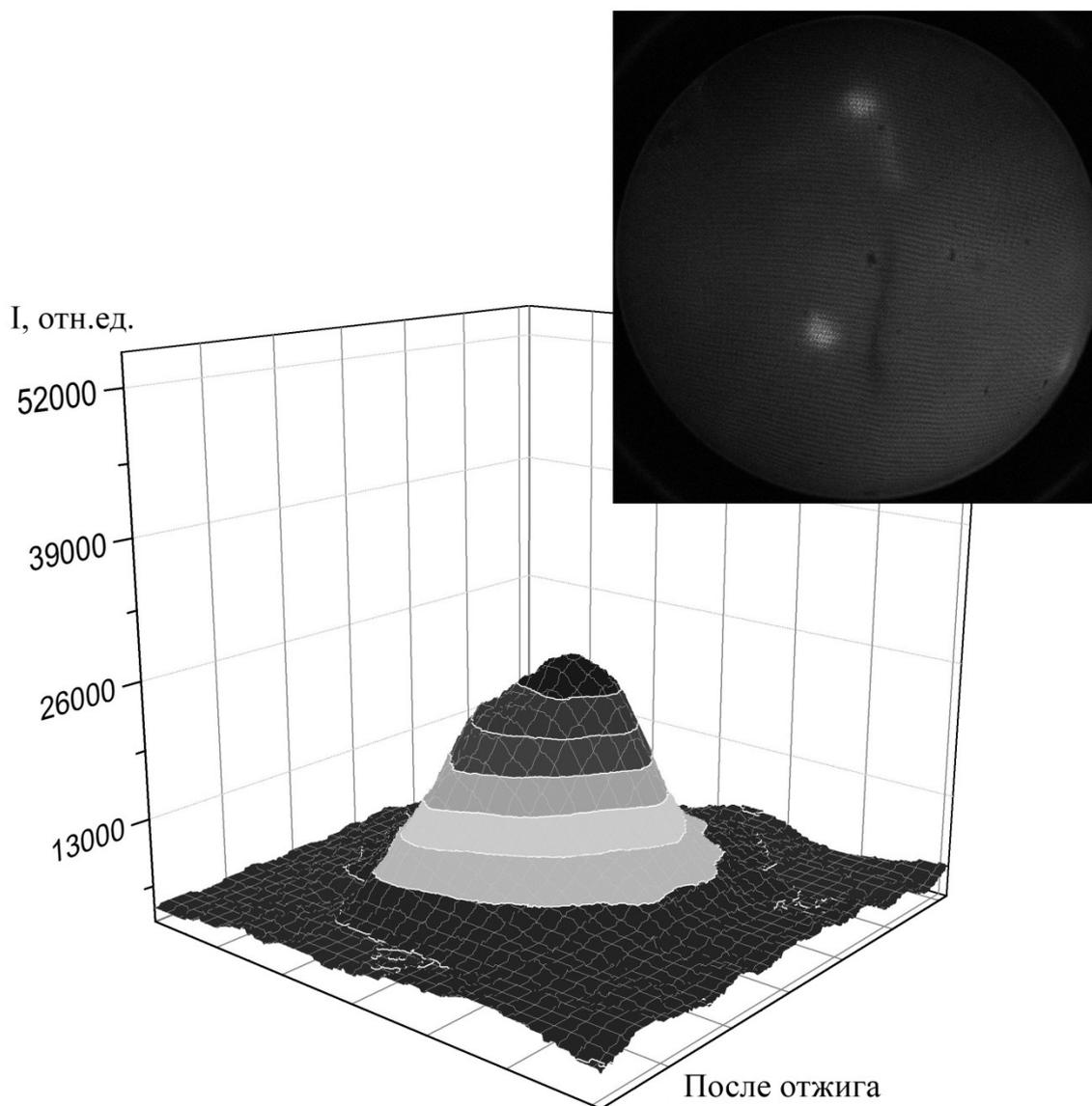


Рис. 1. ДМЭ-картины и 3D-профили дифракционного рефлекса (00) от поверхности (100) $Cu-4 \text{ ат. \% Mn}$ при комнатной температуре и энергии зондирующих электронов $E_p = 70 \text{ эВ}$ для поверхности полученной после отжига и охлаждения

На рис. 2 показаны сечения 3D-профиля зеркального рефлекса (00) плоскостями равной интенсивности, полученные в процессе нагрева распыленной поверхности кристалла. Видно, что контуры, соответствующие одинаковой интенсивности, имеют эллипсовидную форму и вытянуты в направлении [001]. С повышением температуры

отжига контуры заметно сужаются, однако эллипсовидная форма сохраняется.

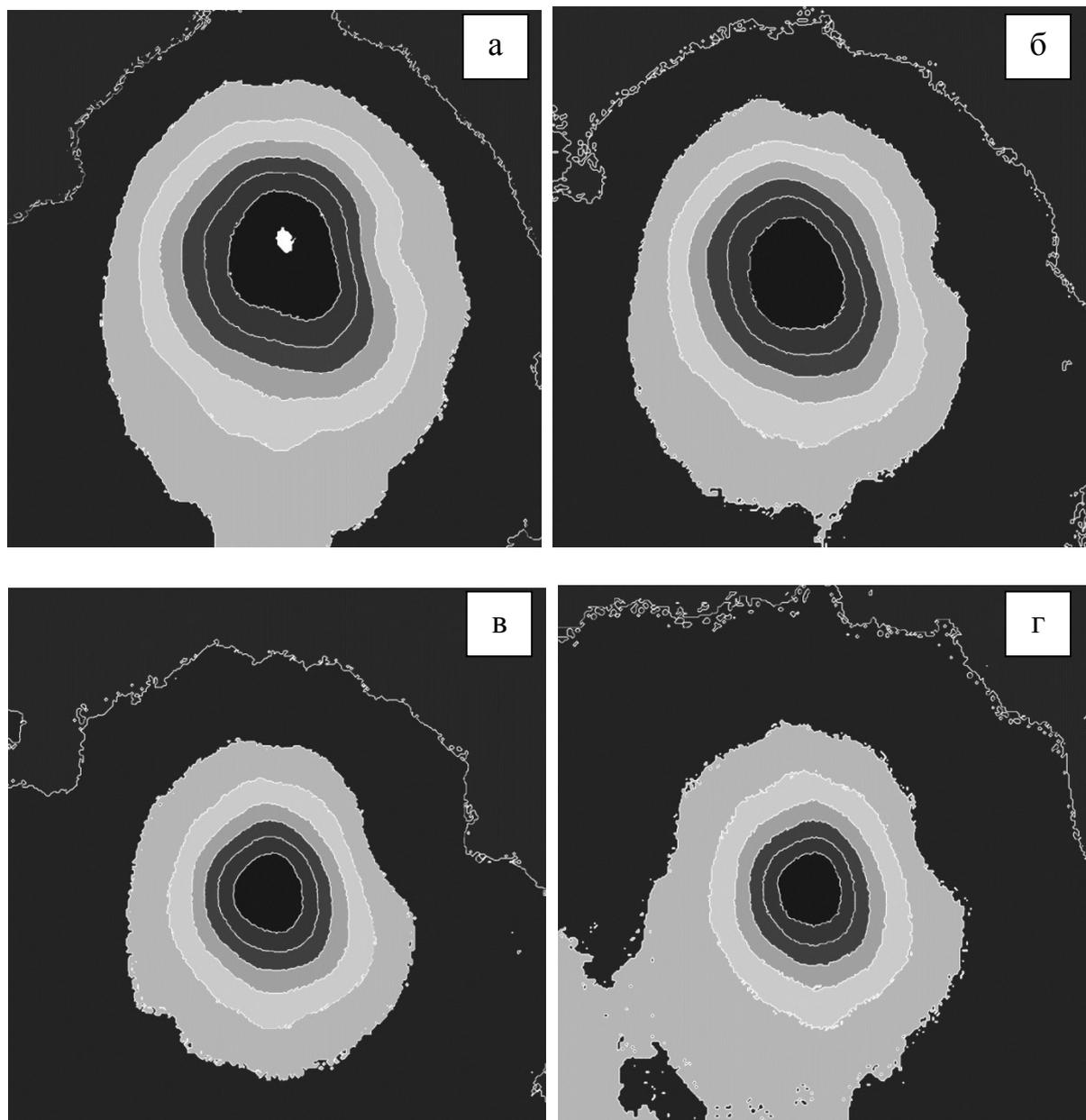


Рис. 2. Сечения 3D-профиля зеркального рефлекса (00) плоскостями равной интенсивности, полученные в процессе нагрева распыленной поверхности кристалла: а – $T = 345K$, б – $T = 515K$, в – $T = 655K$, г – $T = 700K$

Совершенство структуры также оценивалось и для температурной зависимости профиля рефлексов. Результаты показаны на рис. 3. На графике приведены две кривые, по которым можно судить о совершенстве поверхности: отношение интенсивности дифракционного рефлекса к ширине пика на полувысоте (I/b) и отношение полуосей эллипса на срезе

рефлекса (l_1/l_2). Как видно из графика, кривые коррелируют друг с другом и указывают на улучшение состояния поверхности при нагреве до температуры $\sim 700\text{K}$, последующий нагрев вызывает ухудшение структурного совершенства поверхности. Улучшение, предположительно, вызвано термическим «залечиванием» радиационных дефектов, вызванных ионной бомбардировкой, которая проводилась в процессе подготовки поверхности. Но в то же время атомный порядок на поверхности нарушается за счет замещения атомов меди атомами марганца, и при определенной концентрации этот фактор становится доминирующим, что и вызывает последующее ухудшение совершенства поверхности. Следует отметить, что перегиб на кривых I/b и l_1/l_2 (рис. 3) совпадает с перегибом на температурной зависимости концентрации для данного сплава [7].

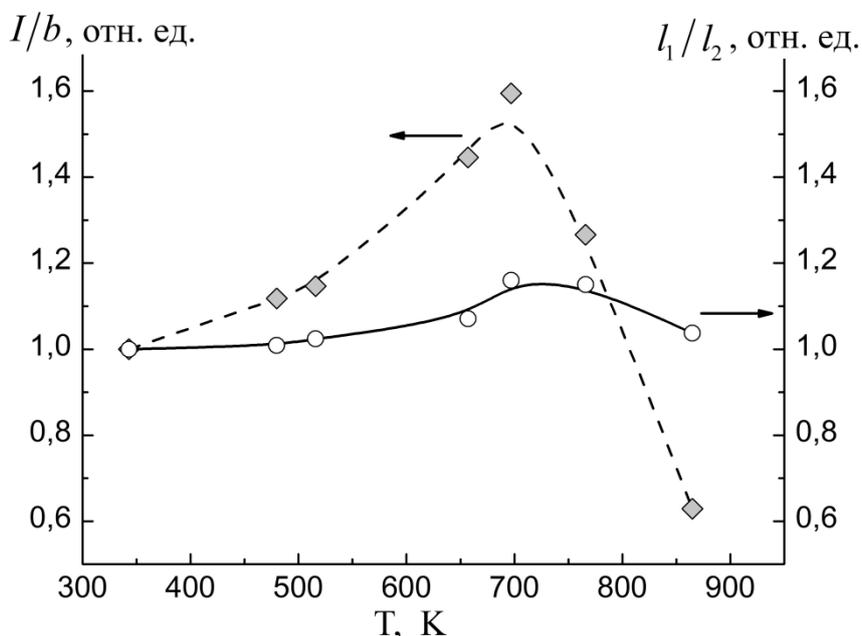


Рис. 3. Структурное совершенство поверхности $(100)\text{Cu}-4 \text{ ат. \%Mn}$ зависимости от температуры отжига, оцененное по отношению интенсивности рефлекса к ширины пика на полувысоте (I/b) и отношению полуосей эллипса на срезе рефлекса (l_1/l_2).

Автор выражает благодарность Сергееву И.Н. за помощь в проведении экспериментальных измерений и за ценные советы.

Библиографический список:

1. Аммер, Х. Характеристика морфологии поверхности с помощью анализа профиля интенсивности рефлексов ДМЭ / Х. Аммер, Х. Тайхерт // Поверхность: Физика. Химия. Механика. – 1987. – № 10. – С. 20-26.
2. Васильев, М.А. Распределение атомных динамических характеристик в поверхностных слоях монокристаллов $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (110), (100), (111) / М.А. Васильев, А.Г.

Блащук, И.Н. Макеева, О.Р. Грищенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001 – Т. 23. – № 9. – С. 1185-1201.

3. **Lizzit, S.** The surface phase transition and low-temperature phase of α -Ga(010) studied by SPA-LEED / S. Lizzit, A. Baraldi, Ch. Grütter, J.H. Bilgram, Ph. Hofmann // Surface Science. – 2009. – V. 603. – № 21. – P. 3222-3226.

4. **Pan, W.** Stress and structure of $c(2 \times 2)$ and $p2gg(4 \times 2)$ 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.

5. **Сергеев, И.Н.** Особенности формирования двумерного сульфида меди при поверхностной сегрегации серы на грани (111)Cu (по данным ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ) / И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов // VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов»: Труды конференции, Курск (9-10 июня 2011). – Курск: ЮЗГУ, НИТУ «МИСиС», 2011. – С. 543-549.

6. **Осинцев, О.Е.** Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.

7. **Сергеев, И.Н.** Состав и термодинамические характеристики поверхности сплавов Cu-Mn / И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов // Пятнадцатый международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-15): Труды симпозиума. Т. 2, Ростов-на-Дону – пос. Лоо (13-18 сентября 2012). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 357-360.

УДК 53.096

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ КЛАСТЕРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОДЛОЖКЕ Fe – SiO₂

С.В. Булярский, А.В. Цыганцов

ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный университет»

432017, Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42

Tsigantsov@gmail.com

Аннотация: Важнейшая задача изучения процессов роста углеродных нанотрубок – это вычисление величины параметров образования кластеров катализаторов. В работе исследуется температурная зависимость коэффициентов поверхностного натяжения на границах наноразмерных кластеров с газовой средой и подложкой, а также влияние этих параметров на распределение кластеров по размеру.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, кластеры катализаторов, поверхностное натяжения.

Одна из самых важных задач исследования процессов роста углеродных нанотрубок – вычисление величины параметров образования кластеров катализаторов. В частности, мы исследуем температурную зависимость коэффициентов поверхностного натяжения на границах наноразмерных кластеров с газовой средой и подложкой, а также влияние этих параметров на распределение кластеров по размеру. В качестве подложек используются технически важные поверхности кремния, покрытая двуокисью кремния (см. рис. 1).

Распределения кластеров по размерам приведено на рис. 2. Общая тенденция сдвига максимума распределения влево с ростом температуры сохраняется. Однако это выполняется не столь точно, что связано с ростом числа факторов, определяющих положение максимума.

Распределение кластеров по размерам определяется эффективным коэффициентом поверхностного натяжения [1]. Заметим также, что поверхностное натяжение твердых тел вообще плохо поддается изучению и коэффициенты поверхностного натяжения известны недостаточно хорошо. Эффективный коэффициент поверхностного натяжения можно определить из распределений, приведенных на рис. 2. Сведения о коэффициентах поверхностного натяжения диоксида кремния в литературе есть, и можно вычислить по этим данным коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела подложка – кластер. Сделаем это на основании уравнения для эффективного коэффициента поверхностного натяжения:

$$2\gamma_l(1 + \cos \theta) + \gamma_{sl}(1 - \cos^2 \theta) = \gamma_{ef}, \quad (1)$$

где $\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l$.

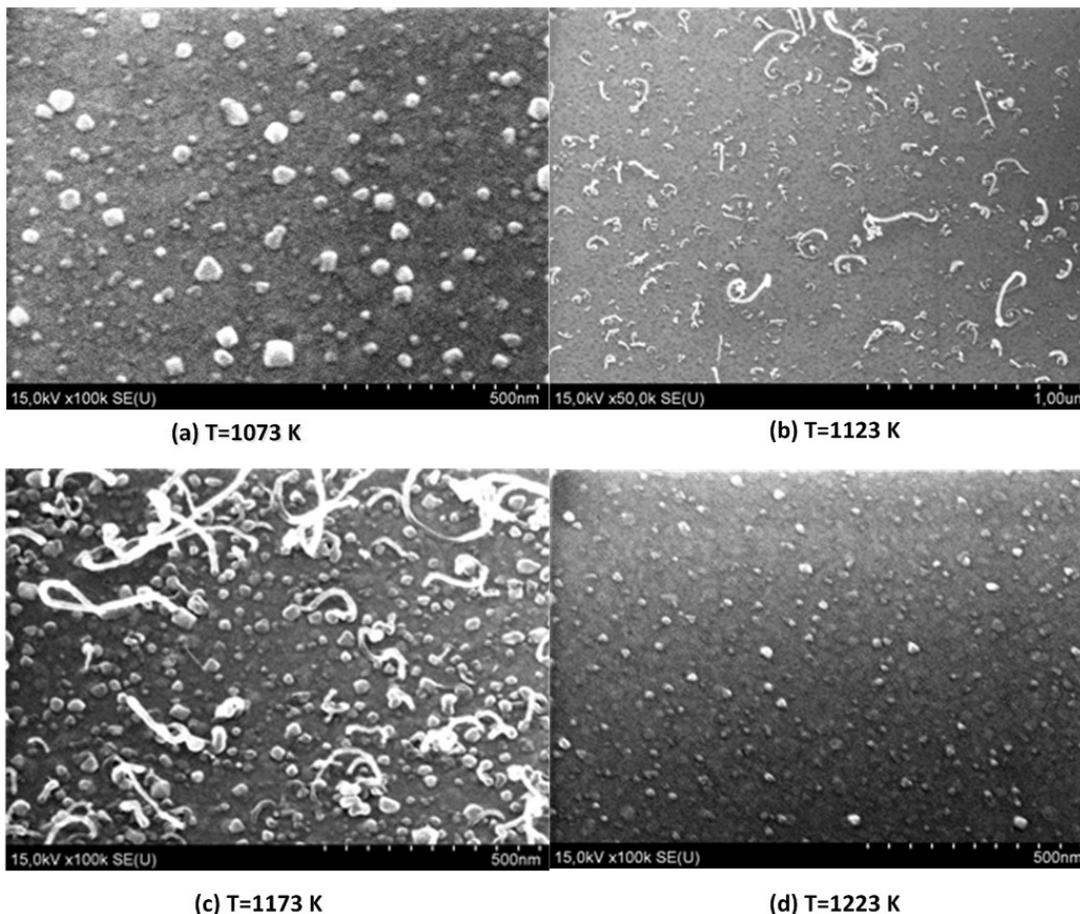


Рис. 1. Электронномикроскопические контрасты кластеров на подложке двуокиси кремния

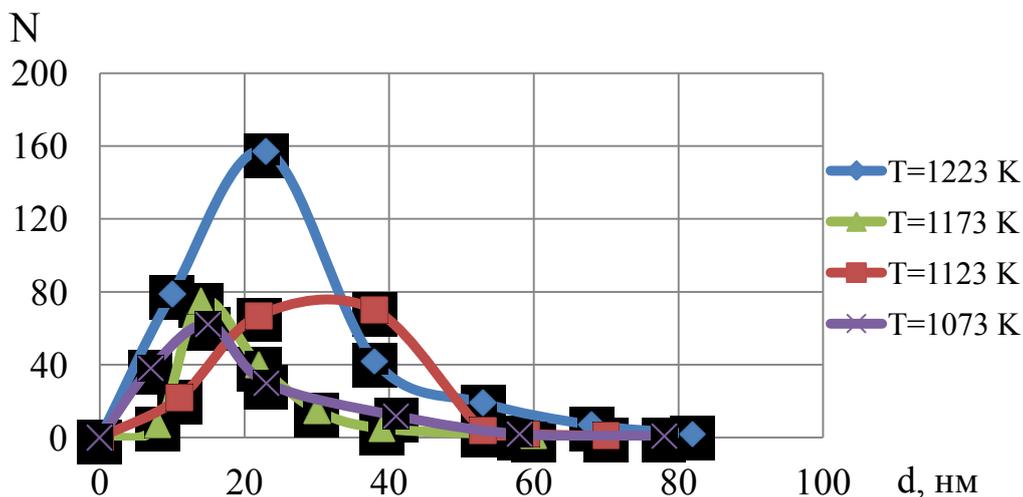


Рис. 2. Распределение кластеров, полученных на подложке двуокиси кремния, по размерам

Подставляя в формулу (1) значение для $\cos \theta$, получаем выражение:

$$2\gamma_l \left(1 + \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \right) + \gamma_{sl} \left(1 + \frac{(\gamma_s - \gamma_{sl})^2}{\gamma_l^2} \right) = \gamma_{ef}. \quad (2)$$

После некоторых преобразований получаем:

$$\gamma_{sl}^3 - \gamma_s \cdot \gamma_{sl}^2 + (\gamma_l^2 + \gamma_s^2) \cdot \gamma_{sl} + \gamma_{ef} \cdot \gamma_l^2 - 2\gamma_l^3 - 2\gamma_s \cdot \gamma_l^2 = 0, \quad (3)$$

где неизвестный параметр поверхностного натяжения на границе γ_{sl} необходимо найти γ_{sl} . Решение данного уравнения, можно выполнить с помощью формулы Кардано.

Для нахождения поверхностного натяжения подложки воспользуемся понятием поверхностной энергии [2]. Основная характеристика свойств поверхности раздела фаз – удельная свободная поверхностная энергия и численно равная ей величина поверхностного натяжения γ . Таким образом, величина γ может рассматриваться не только как удельная поверхностная энергия, но одновременно и как сила, приложенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность, и направленная вдоль этой поверхности. Соответственно величину γ выражают в Дж/м², Н/м или эВ/м². Вследствие изменения температура от T_0 до T в объёмном материале возникает механическое напряжение σ_T [2]:

$$\sigma_T = K \cdot \alpha_T (T - T_0), \quad (4)$$

где α_T – коэффициент линейного расширения.

Для кремния температурная зависимость имеет вид

$$\sigma_T^{Si(T)} = 3,72 \cdot 10^{-6} \cdot \{1 - \exp[-5,88 \cdot 10^{-3}(T - 149,15)]\} + 5,55 \cdot 10^{-4} \cdot T, \quad (5)$$

где K – модуль всестороннего сжатия материала. Для кремния он равен 100 ГПа. Приведенные данные позволяют вычислить коэффициент поверхностного натяжения твердой подложки:

$$\gamma_s = \alpha_T l = \alpha_T 2\pi \cdot r(T). \quad (6)$$

Результаты вычислений коэффициентов поверхностного натяжения для подложки диоксида кремния приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты поверхностного натяжения нанокластеров на подложках SiO_2

T, K	$\gamma_{Fe}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	$\gamma_{SiO_2}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	$\gamma_{Fe-SiO_2}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
1023	1,7	0,8	0,6
1073	1,6	0,7	0,5
1123	1,5	0,6	0,3
1173	1,3	0,5	-
1223	1,2	0,3	-
1273	1,0	0,2	-

Коэффициент поверхностного натяжения железа на границе с диоксидом кремния с повышением температуры изменяют свой знак с положительного на отрицательный. Это показывает, что при более высоких температурах подложка кремния не смачивается расплавом.

Проведенные термодинамические расчеты позволяют, изменяя параметры технологического процесса, управлять концентрацией кластеров и, соответственно, плотностью нанотрубок в пучке при выращивании их на подложке с заданными характеристиками.

Библиографический список:

1. **Булярский, С.В.** Термодинамика формирования кластеров катализаторов для роста углеродных нанотрубок / С.В. Булярский, А.С. Басаев, В.А. Галперин, А.А. Павлов, О.В. Пятилова, А.В. Цыганцов, Ю.П. Шаман // XI школа молодых ученых «Физические проблемы наноэлектроники, нанотехнологий и микросистем»: Труды школы, Ульяновск (19- 26 сентября 2011). – Ульяновск: Издательство УлГУ, 2011 – С. 3-10.
2. **Рехвиашвили, С.Ш.** Формализм Лагранжа с дробной производной в задачах механики / С.Ш. Рехвиашвили // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – № 2. – С. 33-37.

УДК 546.05

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

Е.В. Владимирова^{1,2}, В.Г. Васильев^{1,2}, Т.С. Карпова¹, А.П. Носов³

¹ ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, Мира, 19

³ ФГБУН «Институт физики металлов УрО РАН»
620990, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 19
ihim1@mail.ru

Аннотация: Методом термического гидролиза шестиводного хлорида железа в восстановительной атмосфере получены порошки железа, состоящие из частиц размером 75-15 нм. Исследованы их морфология и магнитные свойства.

Ключевые слова: термогидролиз, наночастицы, порошки, железо, морфология.

Перспективы применения нано и ультрадисперсных порошков железа в различных областях постоянно расширяются. Такие материалы наиболее востребованы в качестве магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем адресной транспортировки лекарств и онкомаркеров [1-4]. В настоящее время разработано много методов синтеза ультрадисперсных порошков различных соединений. Большинство современных методик достаточно сложные, энергозатратные и требуют применения дорогостоящего оборудования. В настоящей работе в качестве альтернативного метода получения нано и ультрадисперсных порошков металлов предложен термогидролиз в контролируемой атмосфере. Метод термогидролиза основан на том, что при одновременном воздействии температуры и водяного пара соли металлов подвергаются гидролизу с образованием соответствующих оксидов. Для проведения химической реакции термогидролиза, важно, что бы один из продуктов взаимодействия находился в газообразном состоянии. Это позволяет уносить продукт реакции вместе с током водяного пара и газа-носителя. Для этой цели лучше всего подходят соли летучих кислот (хлориды, фториды). В зависимости от природы газа-носителя, можно создавать окислительную или восстановительную атмосферу. В окислительной атмосфере после прохождения реакции термогидролиза образуется оксид соответствующего металла, в восстановительной - металл. При правильно подобранных условиях полученные таким образом металлы обладают высокой химической активностью и находятся в нано- или ультрадисперсном состоянии.

Для получения нанопорошка железа в качестве исходной соли использовали шестиводный кристаллогидрат хлорида железа. Навеску $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ помещали в кварцевую трубу и нагревали в трубчатой печи

при постоянной подаче водяного пара и оксида углерода (II) в качестве восстановителя. Выделяющийся в результате реакции гидролиза хлороводород улавливали в резервуар с дистиллированной водой. Через равные промежутки времени измеряли электропроводность образующегося раствора соляной кислоты и таким образом следили за интенсивностью протекания реакции. Прекращение изменения электропроводности свидетельствовало о том, что реакция прошла полностью.

Фазовый структурный состав полученных образцов контролировали рентгеноструктурным методом с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в монокроматическом CuK_{α} излучении ($\lambda = 0,15418$ нм) при комнатной температуре. Сканирование производилось со скоростью $0,9^{\circ}$ /мин в интервале 2θ от 20° до 80° . Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали информацию, приведенную в картотеке JCPDSD-ICDD.

Морфологию образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390LA с возможностью проведения локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Магнитные измерения выполняли при комнатной температуре на вибрационном магнетометре в полях до 15 кЭ.

Исследованы два способа получения ультрадисперсного порошка железа: в одну и две стадии. При синтезе в две стадии сначала проводили термогидролиз хлорида железа на воздухе. В результате, по данным рентгенофазового анализа, образовывался оксид железа Fe_2O_3 . Процесс проводили при температурах 300, 400 и 500°C. У образцов, полученных после каждой температуры, определяли фазовый состав и размер частиц. Установлено, что размер образующихся частиц оксида железа увеличивается с повышением температуры синтеза, поэтому для получения частиц меньшего размера необходимо вести процесс при максимально низкой температуре. Микрофотография порошка оксида железа приведена на рис. 1.

Особенность морфологии полученного порошка в том, что наночастицы сильно агломерированы и образуют ориентированные волокна. Дальнейшему восстановлению оксидом углерода (II) подвергали Fe_2O_3 , полученный при 300°C. В результате получен однофазный порошок металлического железа, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

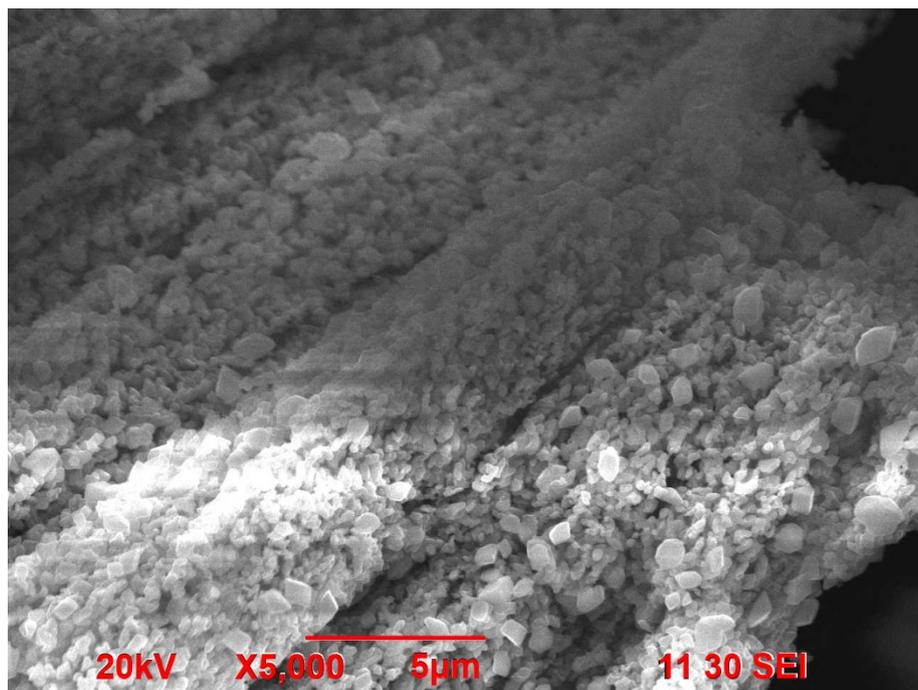


Рис. 1. РЭМ изображение порошка оксида железа, полученного при 400 °С

Получение железа в две стадии имеет недостатки, связанные с затратой времени на дополнительную загрузку-разгрузку установки. Для решения этой проблемы проведены исследования возможности получения ультрадисперсного порошка железа в одну стадию, т.е. при одновременной подаче в установку водяного пара и восстановителя (CO). Процесс проводили при максимально возможно низкой температуре – 300 °С. В результате образовывался порошок металлического железа. На рис. 2 и 3 приведены рентгенограмма и микрофотография полученного продукта. Они аналогичны данным для порошков, синтезированных в две стадии.

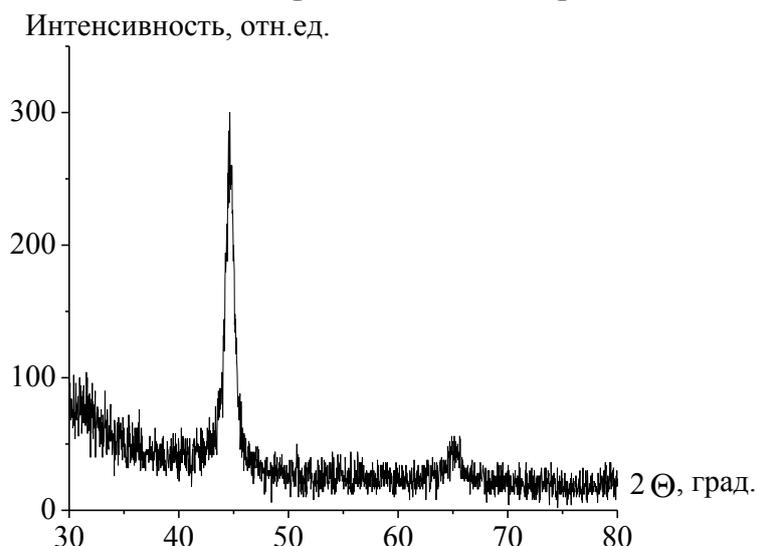


Рис. 2. Рентгенограмма порошка железа, полученного полученного термогидролизом хлорида железа в атмосфере CO при 300°С

Таким образом, установлено, что при получении ультрадисперсного порошка железа в одну и две стадии получаются примерно одинаковые частицы по размерам, морфологии и свойствам. Экономически обосновано получать порошки железа в одну стадию.

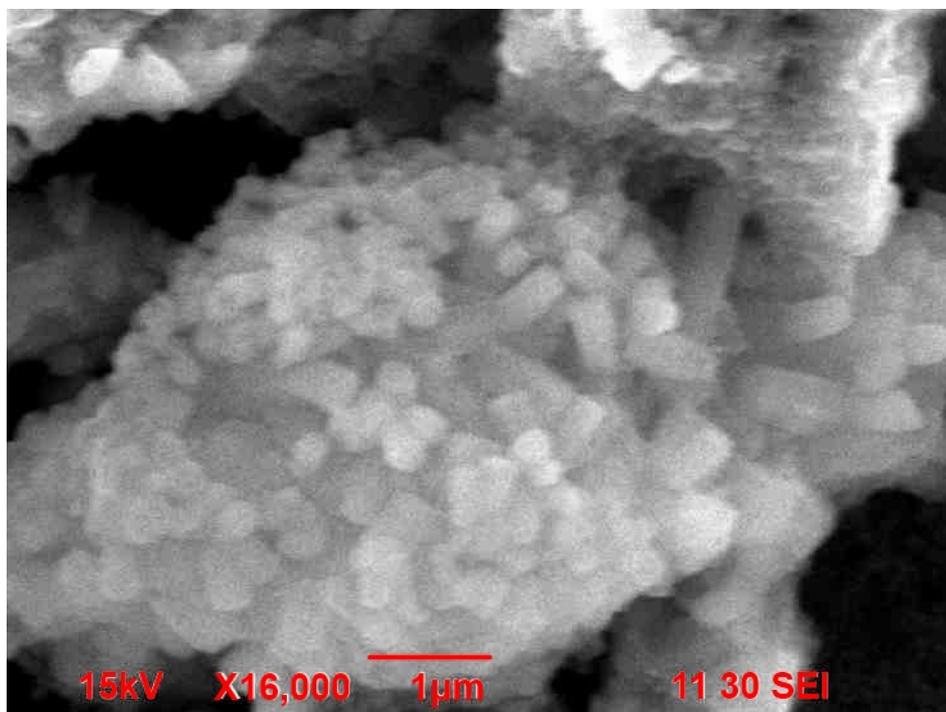


Рис. 3. РЭМ изображение порошка железа, полученного термогидролизом хлорида железа в атмосфере CO при $300^{\circ}C$

Кривая намагничивания полученного образца, снятая при $300K$, свидетельствует о том, что при максимальном приложенном поле в 15 кЭ не удастся достичь полного насыщения. Величина намагниченности в этом поле ($M_{15кЭ}$) составляет ~ 45 эме/г, а коэрцитивная сила $H_c \sim 400$ Э. Учитывая, что магнитные свойства сильно зависят от размера и морфологии частиц, полученные данные коррелируют с имеющимися в литературе [5,6].

Таким образом, в данной работе предложен новый способ получения nano- и ультрадисперсных порошков железа, исследованы морфология и свойства полученных продуктов в зависимости от условий синтеза. Предложенный способ не требует высоких энергетических затрат и сложного аппаратного оформления.

Библиографический список:

1. **Gong, W.** Ultra-fine particles of *Fe*, *Co* and *Ni* ferromagnetic metals / W. Gong, H. Zhao, Z. Li, J. Chen // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 69. – № 8. – P. 5119-5121.

2. **Rembaum, A.** Cell labeling and magnetic separation by means of immunoreagents based on polyacrolein microspheres / A. Rembaum, R.C.K. Yen, D.H. Kempner, J. Ugelstad // *Journal of Immunological Methods*. – 1982. – V. 52. – № 3. – P. 341-351.
3. **Дзидзигури, Э.Л.** Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Левина // *Перспективные материалы*. – 2000. – № 6. – С. 87-92.
4. **Губин, С.П.** Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – № 6. – С. 539-574.
5. **Толочко, О.В.** Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О.В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Ким // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2005. – Т. 31. – Вып. 18. – С. 30-36.
6. **Васильева, Е.С.** Технология получения, структура и свойства ферромагнитных наночастиц на основе железа: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01: защищена 14.03.2007 / Екатерина Сергеевна Васильева. – Санкт-Петербург: СПбПУ, 2007. – 165 с.

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ СОЗДАНИЯ НОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ Ni

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygaфner@khsu.ru

Аннотация: Изучена возможность использования нанокластеров Ni в качестве информационных единиц в устройствах памяти, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя. Сделан вывод, что характерной особенностью структурообразования является четко различимое влияние размера частицы на стабильность той или иной изомерной модификации. Определен предельный размер наночастицы, при котором ещё возможен необходимый для записи информации структурный переход.

Ключевые слова: запись информации, нанокластеры, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, фазовые переходы.

1. Введение

Возникновение многих нанотехнологий явилось естественным ответом на достаточно ограниченную возможность решения некоторых сложных технических проблем методами и подходами, типичными для микроэлектроники. Поэтому нет ничего удивительного в том, что почти все полученные в нанофизике результаты тестируются на предмет перспективности их использования в компьютерной технике, средствах связи и других электронных устройствах различного уровня. Одной из таких типичных проблем является проблема развития технических характеристик запоминающих устройств. С позиции эволюции систем хранения информации, наибольший интерес представляют магнитные, оптические и структурно-фазовые характеристики сред, используемых при записи. Мы остановимся только на одном из этих способов, а именно методике записи информации с применением систем изменяющих фазовое состояние носителя.

Наиболее удобный для этого фазовый переход представляет собой переход из кристаллического состояния в аморфное. Принцип записи состоит в том, что некий носитель находится в кристаллическом состоянии, при записи информации лазерный луч кратковременным импульсом нагревает небольшой участок носителя до температуры выше его температуры плавления. После прекращения действия лазера температура разогретого участка с типичным сейчас размером около 100 нм начинает резко падать со скоростью отвода тепла более 10^9 К/с. При такой сверхвысокой скорости охлаждения участок кристаллизуется

в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими свойствами. Таким способом происходит запись одного бита информации. Для стирания этого бита необходимо вновь расплавить данный участок носителя до более низкой температуры рекристаллизации и дожидаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую.

В настоящее время для этих целей используется тройной сплав $GeSbTe$, для которого все основные процессы записи или уничтожения информации составляют порядка 10 нс, при достигаемой плотности записи ≈ 100 МБ/см² [1]. Дальнейшая эволюция данной методики создания энергонезависимых массивов информации требует иных технических решений, в частности, уменьшения области предназначенной для хранения одного бита до нескольких нанометров и сокращения времени доступа. Однако, для этого необходимо детальное исследование процессов, происходящих при записи информации в таком малом объеме и временном интервале.

На основе всего вышесказанного, основной целью представляемой работы было подробное изучение возможности использования кластеров ряда переходных металлов в качестве единичных битов информации в устройствах долговременной памяти, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя. В качестве объектов исследования были выбраны кластеры никеля, так как именно кластеры данного металла сейчас достаточно успешно синтезируются различными физико-химическими методами.

2. Компьютерная модель

Внутреннее строение кластеров играет решающую роль в понимании технологии создания новейших источников информации с изменением фазового состояния носителя, однако определение кластерной структуры экспериментальными методами связано со значительными трудностями [2]. Из-за практически полного отсутствия достоверных экспериментальных данных по определению структуры единичных металлических кластеров малого размера (единицы нанометров) многие исследователи обращаются к методам компьютерной имитации [3]. Исходя из этого, нами было проведено компьютерное моделирование процессов структурообразования кластеров никеля при условии сверхбыстрой закалки с целью определения имеющихся базисных закономерностей.

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany и основанная на методе молекулярной динамики. Для вычисления сил,

действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [4] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно.

Потенциалы [4] очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в поликристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. Однако, несмотря на то, что потенциалы [4] достаточно часто используются и при имитации нанокластеров различных металлов, применимость их в этом случае все же не является бесспорной. Поэтому первоначально был произведён анализ способности потенциалов [4] качественно и количественно описывать единичные наночастицы.

В целом на основе сравнения наших данных с данными других авторов можно сделать вывод, что потенциалы Клери и Розато [4] достаточно удовлетворительно описывают поведение металлических ГЦК кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования ряда термодинамических величин, таких как температуры плавления и кристаллизации, ширина области гистерезиса, его сходимости в области малых кластеров, энергии связи, теплоёмкости и т.д., с использованием других коллективных потенциалов не превысили 3–5%.

Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [5] с шагом по времени $h=2$ фс. Процесс структурирования малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался по линии постоянной энергии E (микрoканонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [6], что позволяет имитировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

3. Результаты и обсуждение

С целью изучения влияния кинетических факторов на формирование структуры кластеров никеля проводилось моделирование процесса плавления наночастиц данного металла различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. На первом этапе для полного разрушения дальнего порядка кластеры были плавно нагреты до температур порядка 1500 K, что существенно превышало их температуры плавления. На втором этапе имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния металлических кластеров к комнатной температуре с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения. Моделируемая скорость охлаждения соответствовала или несколько превышала ту скорость отвода тепловой

энергии, что технически уже существует сейчас в устройствах памяти с изменением фазового состояния носителя.

Рассмотрение полученных результатов начнем с нанокластеров никеля, которые уже широко используются в различного рода нанотехнологических приложениях. Главным итогом моделирования оказалось то, что при нагреве нанокластеров различного диаметра ($D=1,6-3,6$ нм) выше температуры плавления с последующим постепенным их охлаждением, процесс формирования структуры очень сильно зависел от скорости отвода тепла.

Анализ полученных нами данных показал, что для кластеров никеля, диаметр которых не превышал 2,8 нм при времени охлаждения $t=0,2$ нс в полученных структурах превалировала икосаэдрическая фаза (Ih). С увеличением времени охлаждения до $t=2,0$ нс доля кластеров с икосаэдрическим построением атомов довольно равномерно уменьшалась. Что касается конкуренции ГЦК (ГПУ) и декаэдрических (Dh) фаз с уменьшением скорости охлаждения, то проведенные исследования свидетельствуют о влиянии здесь не только скорости охлаждения, но и размерных эффектов. Так частота появления ГЦК (ГПУ) структур плавно увеличивалась с ростом размера кластера (при соответствующем уменьшении доли Ih конфигурации). И если для кластеров диаметром 1,6 нм при времени протекания кристаллизации $t=2,0$ нс формирование ГЦК (ГПУ) структур не наблюдалось, то для наночастиц размером 2,5 нм процент образования ГЦК (ГПУ) фазы достигал порядка 40%. Вероятность появления Ih модификации при соответствующих размерах нанокластеров снижалась более чем в два раза (с 90 до 40%), так как для больших частиц оптимальной становится структура с плотной упаковкой (ГЦК или ГПУ).

При большой скорости охлаждения ($t=0,2$ нс) для кластеров никеля с $D < 2,8$ нм только в 10% проведенных экспериментов формировалась ГЦК структура или смесь из ГЦК и ГПУ фаз. Здесь в основном происходит перестройка структуры кластеров в направлении икосаэдрической фазы. Наблюдаемая ситуация объясняется тем, что времени протекания процесса явно недостаточно для структурирования кластеров с ГЦК (ГПУ) решеткой. Появление ГПУ конфигурации было зафиксировано единожды при охлаждении нанокластера диаметром 2,5 нм при времени охлаждения $t=2,0$ нс. Отметим, что вероятность появления декаэдрической фазы, которую фактически можно рассматривать как промежуточную между ГЦК (ГПУ) и Ih , для моделируемых нами кластеров при любой скорости охлаждения составляла 20–40%, постепенно увеличиваясь с ростом размера кластера.

Полученная тенденция нарушалась для кластеров с диаметром более

2,8 нм. Кластеры такого размера, при большой скорости кристаллизации, соответствующей времени охлаждения от $T=1500K$ до $T=300K$ всего 0,2 нс часто не успевают правильно реорганизовать атомное окружение для достижения состояния с минимально возможной энергией из-за чего в значительной мере начинает проявляться аморфная фаза. Так, при $D=3,6$ нм в условиях плавного охлаждения аморфная модификация наблюдалась в 30%, а икосаэдрическая – только в 10% проведенных опытов. Однако уже при времени протекания процесса $t=0,5$ нс аморфная фаза фиксировалась только в 10%, с ростом вероятности формирования пяти частичной (икосаэдрической) симметрией в три раза. При наиболее медленно протекающей кристаллизации (время охлаждения $t=2,0$ нс) аморфная структура уже не реализовывалась, а икосаэдрическая встречалась в 40% моделирований. Необходимо отметить, что многие наблюдаемые аморфноподобные структуры осуществляли попытку перехода к Ih модификации (см. рис. 1).



Рис. 1. Аморфноподобная структура кластера Ni ($D=2,9$ нм) с зародышем икосаэдрической фазы, полученная при времени охлаждения $t=0,2$ нс

Проведенные в последнее время МД моделирования [7,8] нанокластеров Ni указывают на то, что до размера порядка 1000 атомов преобладающей структурой должна быть икосаэдрическая. Однако, как показано в результате наших исследований, представленных в данной работе, ситуация оказывается не столь однозначной. При формировании реальной кластерной структуры Ni необходимо учитывать и термодинамические аспекты построения кластера, и кинетику процесса.

Кроме этого существенное влияние оказывает размер синтезированных частиц.

4. Заключение

В представленной работе методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи были изучены процессы образования внутреннего строения в нанокластерах никеля при условии сверхбыстрой закалки, типичной для запоминающих устройств с изменением фазового состояния носителя информации. Для анализа подобных процессов были использованы безструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц, которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре. Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров, также как и скорости, с которой происходил отвод тепла.

Сравнительный анализ результатов компьютерных экспериментов показывает наличие общих закономерностей в формировании структуры кластеров никеля: при протекании процесса кристаллизации в течение нескольких наносекунд для малых кластеров ($D < 3,0$ нм) формируются плотноупакованные ГЦК (ГПУ) структуры, в случае быстрого охлаждения преимущественно образуется икосаэдрическая фаза. Отметим, что такие кластеры в подавляющем большинстве случаев имели достаточно совершенную форму. При увеличении на порядок скорости охлаждения преобладающей структурой кластеров никеля с диаметром, большим 3,5–3,7 нм, будет аморфная.

Все эти особенности необходимо учитывать при вероятном использовании малых нанокластеров Ni в устройствах с изменением фазового состояния носителя. Технически наиболее удобным для этого фазовым переходом является переход из кристаллического состояния в аморфное, но возможно также применение переходов типа ГЦК-икосаэдр, что является наиболее оправданным при размерах однобитного металлического домена до 3 нм. При размере частиц более 3,5 нм для записи информации может быть применен структурный переход «порядок-беспорядок».

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 11-02-98003-р_сибирь_а.

Библиографический список:

1. **Головин, Ю.И.** Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. **Cleveland, Ch.L.** Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif / Ch.L. Cleveland, U. Landman, Th.G. Schaaff, M.N. Shafiqullin, P.W. Stephens, and R.L. Whetten // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79. – № 10. – P. 1873-1876.
3. **Frenkel, A.I.** Size-controlled synthesis and characterization of thiol-stabilized gold nanoparticles / A.I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, T. Harris, Y. Sun and M.H. Rafailovich // *Journal of Chemical Physics* – 2005. – V. 123. – № 18. – P. 184701.1-184701.6.
4. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
5. **Tao, Pang** An introduction to computational physics / Pang Tao. – Cambridge - New York: University Press, 2006. – 385 p.
6. **Andersen, H.C.** Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 72. – № 4. – P. 2384-2393.
7. **Mannien, K.** Stacking faults in close-packed clusters / K. Mannien and M. Mannien // *The European Physical Journal D*. – 2002. – V. 20. – P. 243-249.
8. **Qi, Y.** Melting and crystallization in *Ni* nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – № 1. – P. 385-394.

УДК 621.762

СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО МЕХАНОСИНТЕЗА

Е.Ю. Геращенко, Б.В. Фармаковский

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49
victorm@crism.ru

Аннотация: В работе представлена базовая технология получения композиционных порошковых материалов методом сверхскоростного механосинтеза. Исследован способ получения наноструктурированного композиционного порошкового материала системы металл-керамика износостойкого класса.

Ключевые слова: наноструктурированные композиционные порошковые материалы, дезинтегратор, механосинтез.

1. Введение

Реальное использование наноматериалов во многом зависит от успехов получения дисперсных наночастиц, с использованием которых возможно получение функциональных покрытий с заданным комплексом свойств. При получении покрытий с использованием традиционных технологий напыления, в том числе методами гетерофазного переноса наблюдается, как правило, коагуляция наночастиц и вследствие этого существенное ухудшение свойств покрытия. Реальным путем получения наноструктурированных композиционных порошковых материалов (НКПМ) в виде плакированных или армированных систем является универсальная дезинтеграторно-активаторная технология (УДА). Сущность данного метода заключается в разгоне до сверхзвуковых скоростей и последующем столкновении частиц за счет высокоскоростного вращения специальных роторов. При этом скорости соударения частиц достигают 13 скоростей звука. При таких скоростях соударения реализуются уникальные физико-химические процессы образования наноконпозиционных дисперсных материалов, механизм которых до настоящего времени не достаточно ясен, поэтому исследования в направлении изучения процессов наноструктурированного образования является весьма актуальным.

Как известно [1], основные технические возможности дезинтегратора определяются конструкцией ротора – основным рабочим измельчающим органом. Поэтому при обработке порошковых материалов, эффективная мощность дезинтегратора в большей степени определяется скоростью свободного удара, частотой вращения роторов и увеличением рядности помольных элементов. Эти факторы и определяют возможность получения

композиционных порошковых материалов с регулируемым стехиометрическим составом и заданным уровнем свойств [2].

2. Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов выбраны: микроразмерный *Al* – несущая матрица, который представляет собой частицы размером от 10 до 40 мкм округлой и овальной форм и наноразмерный корунд – Al_2O_3 – армирующая составляющая, который представляет собой частицы камневидной формы размером менее 100 нм в виде агломератов.

На первом этапе порошки смешивались в смесителе порошков «Mixer-0,5». На втором этапе, на базе специального нано-технологического механоактивационного комплекса «ЦНИИ КМ «Прометей», на установках типа «ДЕЗИ-11» и «ДЕЗИ-ЕХ», порошки подвергались универсальной дезинтеграторно-активаторной обработке при частотах вращения роторов $100\ c^{-1}$, $150\ c^{-1}$ и $200\ c^{-1}$. Исследования полученных НКПМ системы *Al* – наноразмерный Al_2O_3 были проведены с использованием лазерной дифрактометрии, тепловой десорбции газа-адсорбата, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

3. Результаты и обсуждение

Получение порошка проводилось при следующих режимах технологического процесса: тип роторов – 3-х и 5-ти рядный комплекты роторов, частота вращения роторов – $100\ c^{-1}$, $150\ c^{-1}$, $200\ c^{-1}$, количество подходов – не более 3-х. Порошок системы *Al* – наноразмерный Al_2O_3 классифицирован на три партии по соотношению порошковой смеси: партия № 1 - *Al* (95%) – наноразмерный Al_2O_3 (5%), партия № 2 – *Al* (70%) – наноразмерный Al_2O_3 (30%), партия № 3 – *Al* (50%) – наноразмерный Al_2O_3 (50%).

Представлены характерные графики распределения фракционного состава, на основании результатов, полученных на лазерном дифрактометре композиционных порошков, полученных из порошковой смеси *Al* – наноразмерный Al_2O_3 после обработки в дезинтеграторе при частоте вращения роторов $100\ c^{-1}$. Поскольку наноразмерный корунд – Al_2O_3 представляет собой частицы в виде агломератов, на рис. 1 размер частиц корунда приближается к 1 мкм.

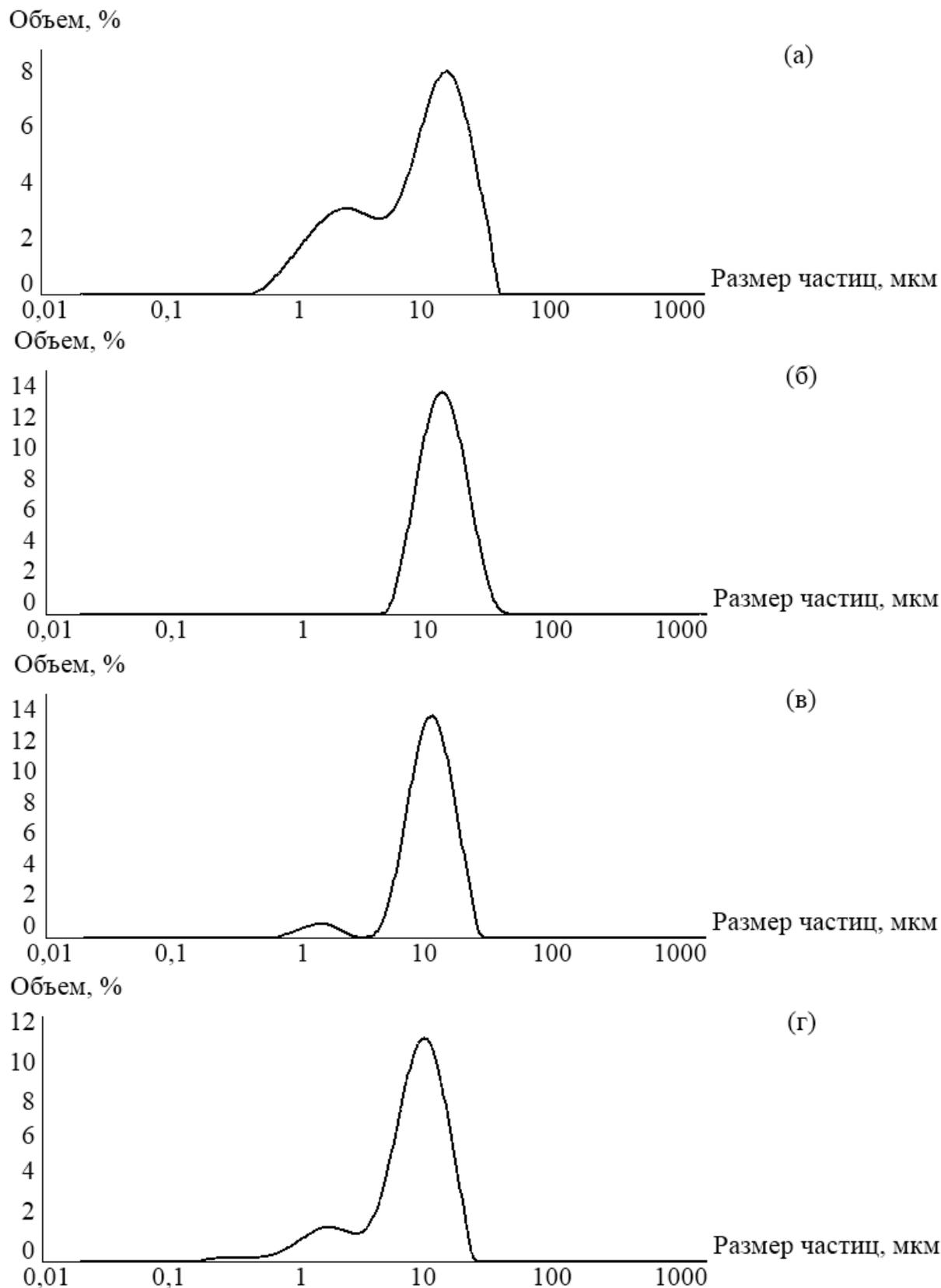


Рис. 1. Графики распределения фракционного состава порошковой смеси

На рис. 1а данная смесь с содержанием Al (95%) и наноразмерным Al_2O_3 (5%) прошла обработку в смесителе порошков «Мixer-0,5» в течении

30 минут. Наличие двух пиков свидетельствует о том, что мы имеем механическую смесь, в которую входят два компонента Al и наноразмерный Al_2O_3 .

Из рис. 1б, который соответствует композиционному порошку, полученному из порошковой смеси с содержанием Al (95%) и наноразмерного Al_2O_3 (5%) после обработки в дезинтеграторе при частоте вращения роторов 100 c^{-1} , видно, что смесь примерно одного фракционного состава. Таким образом, весь наноразмерный Al_2O_3 образовал композиционный порошок, причем отсутствие второго пика может говорить о том, что порошок частично армирован.

Рис. 1в соответствует композиционному порошку, полученному из порошковой смеси с содержанием Al (70%) и наноразмерного Al_2O_3 (30%) после обработки в дезинтеграторе при частоте вращения роторов 100 c^{-1} . Наличие второго маленького пика свидетельствует о присутствии наноразмерного Al_2O_3 , т.е. не весь порошок армирован и присутствует остаток наноразмерного Al_2O_3 .

На рис. 1г, соответствующего композиционному порошку, полученному из порошковой смеси с содержанием Al (50%) и наноразмерного Al_2O_3 (50%), видно присутствие второго большого пика, это говорит о том, что остаток наноразмерного Al_2O_3 слишком большой, так как это убыточно такой состав смеси не подходит и далее не рассматривается. Аналогичные результаты были получены для композиционных порошковых материалов после обработки в дезинтеграторе при частотах вращения роторов 150 c^{-1} и 200 c^{-1} .

По результатам исследований методом лазерной дифрактометрии были выбраны составы порошковой смеси для получения НКПМ системы Al – наноразмерный Al_2O_3 : Al (объемных 95%) – наноразмерный Al_2O_3 (объемных 5%), Al (объемных 70%) – наноразмерный Al_2O_3 (объемных 30%). Для дальнейшего исследования был взят один из выбранных ранее составов порошковой смеси системы Al (70%) - наноразмерный Al_2O_3 (30%).

Проведена визуальная оценка степени армирования наноразмерным Al_2O_3 алюминиевой матрицы с использованием сканирующего электронного микроскопа. На рис. 2 представлены наиболее характерные изображения НКПМ, полученных при различных режимах дезинтеграторной обработки.

При частоте вращения ротора 100 c^{-1} при одном и двух проходах соответственно, произошло поверхностно-объемное армирование. Однако, площадь перекрытия невелика и составляет в среднем порядка 3–5%. При

частоте вращения ротора 150 c^{-1} при одном и двух проходах, площадь перекрытия алюминия корундом составляет около 30–40%. При частоте вращения ротора 200 c^{-1} (см. рис. 2 а,б), при одном и двух проходах площадь перекрытия составляет более 60%. Очевидно, что при увеличении скорости вращения роторов и, соответственно, увеличении энергии столкновения, увеличивается объемная доля корунда. Однако после двух проходов порошковой смеси на скоростях 200 c^{-1} перекрытие составляет порядка 10–20%. Что, скорее всего, связано с упрочнением алюминия, т.к. в процессе высокоскоростного механосинтеза, в порошке образуется большое количество дефектов.

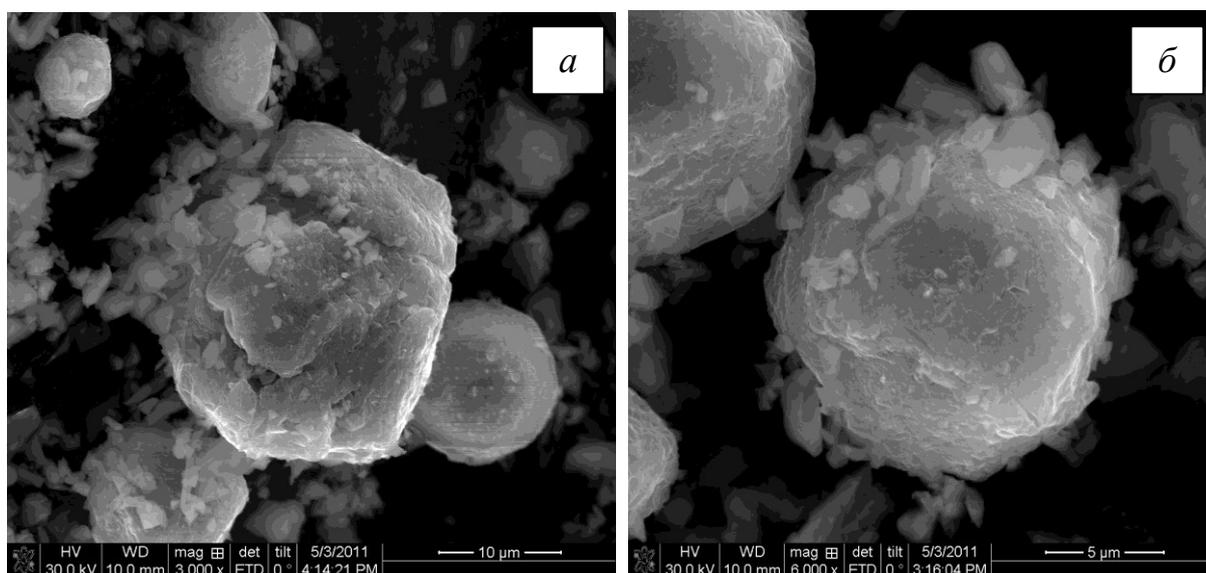


Рис. 2. Фотографии наноструктурированных композиционных порошковых материалов, прошедших обработку в дезинтеграторной установке: (а), (б) – при частоте вращения ротора 200 c^{-1} при одном и двух проходах соответственно

Методом рентгенофлуоресцентного анализа был определен химический состав исходных составляющих и НКПМ системы Al – наноразмерный Al_2O_3 (см. рис. 3), обнаружено, что метод УДА-обработки не влияет на химический состав в части привнесения дополнительных элементов в порошок системы Al – наноразмерный Al_2O_3 , т.е. отсутствует нанол - новых элементов в составе порошка не выявлено.

В результате исследований установлено, что технологические режимы механосинтеза НКПМ в высокоскоростных дезинтеграторных установках определяют степень их армирования, т.е. площадь перекрытия алюминия корундом. Для использования в установках холодного газодинамического напыления целесообразно использовать порошки систем Al – наноразмерный Al_2O_3 , полученные по следующему

технологическому режиму: частота вращения роторов 200 c^{-1} , количество проходов 1, рядность роторов – 5. Данный режим обеспечивает максимальную степень армирования – более 60% – т.е. больше половины площади металлической матрицы покрыта нанокорундом.

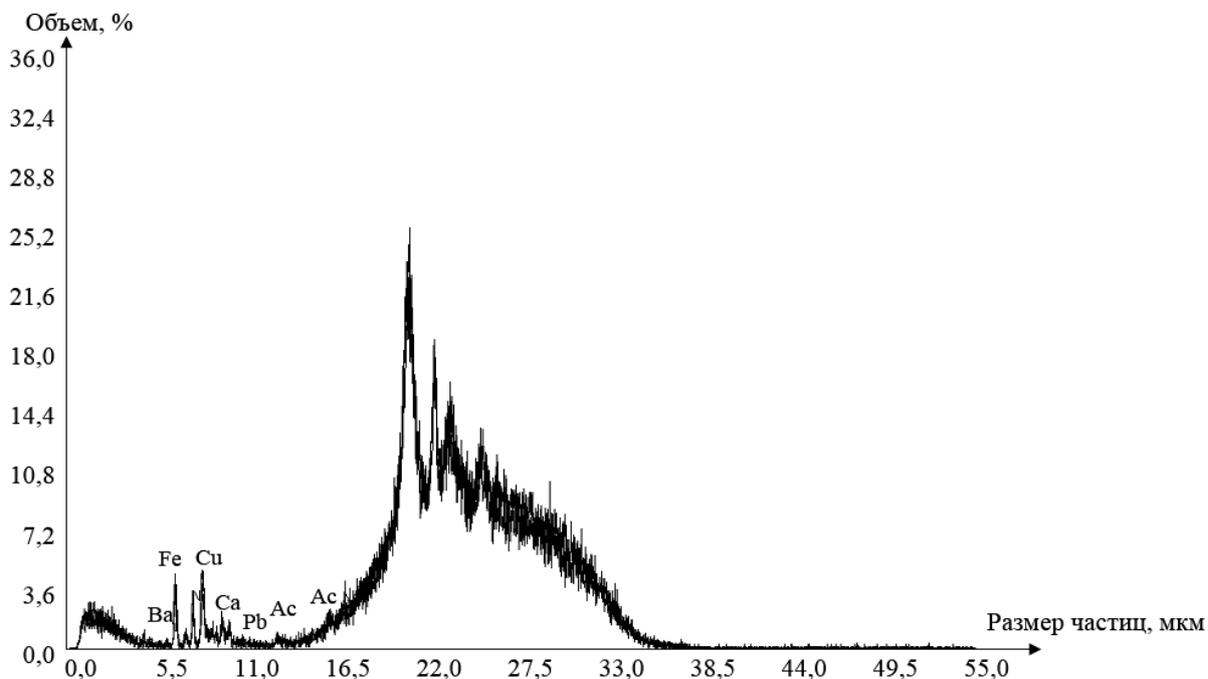


Рис. 3. Рентгеновские спектры исходного порошка *Al* и порошка системы *Al* (70%) – наноразмерный Al_2O_3 (30%), прошедшего обработку в дезинтеграторной установке на частоте вращения ротора 200 c^{-1} при одном проходе

Анализ морфологической поверхности получаемых порошков указывает на идентичность полученной композиции с образованием кластеров, в которых наночастицы отстоят друг от друга на определенное расстояние, связанные несущей макрочастицей в единую механическую систему. За счет этого максимально реализуется поверхностная энергия армированных наночастиц. Это позволяет получать практически беспористые покрытия с повышенной микротвердостью и износостойкостью. Особенно эффективно использование таких порошков при создании функциональных и функционально-градиентных покрытий с помощью метода холодного газодинамического напыления [4] или микроплазменного напыления [5]. Реализация этих процессов позволила значительно увеличить микротвердость получаемых покрытий за счет вариации объемной доли корунда.

Важным результатом работы является разработка управляемого технологического процесса получения НКПМ, в котором, изменяя технологические параметры дезинтеграторной обработки материалов

можно влиять на степень армирования несущей металлической матрицы при получении НКПМ. Разработанный технологический процесс с использованием в качестве исходных композиций системы Al – наноразмерный Al_2O_3 является, как показали дальнейшие исследования, базовым и может быть использован для получения широкого спектра композиционных материалов, где, в качестве металлической матрицы могут использоваться металлы из группы, содержащей никель, кобальт, железо, хром или их сплавы. А в качестве керамического упрочнителя могут использоваться нанопорошки из тугоплавких соединений оксидов, карбидов, боридов или нитридов [6]. Это подтверждено положительными результатами, полученными при нанесении функционально-градиентных покрытий с регулируемой твердостью методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления [7]. Нанесение НКПМ полученным описанным методом позволило получить практически беспористные покрытия из алюминиевого сплава системы $Al-Zn-Pb$ с микротвердостью в 5–7 раз превышающей твердость исходного материала. Это открывает реальные пути к практической реализации композиционных порошков для получения функциональных покрытий с заранее заданными свойствами, а так же проводить ремонтно-восстановительные работы для дорогостоящих изделий прецизионного приборо- и машиностроения. Даны рекомендации по практической реализации технологии получения НКПМ.

4. Заключение

На примере системы Al – наноразмерный Al_2O_3 показана возможность создания наноструктур в виде дисперсных порошковых материалов армированных наночастицами. Установлено, что с помощью высокоскоростного механосинтеза с использованием дезинтеграторных установок удается создать наноструктуры с объемной долей наночастиц более 60%. Это в свою очередь позволило за счет использования высокоскоростных процессов гетерофазного напыления получать функциональных и функционально-градиентных покрытий с повышенной микротвердостью и износостойкостью.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры процесса высокоскоростного механосинтеза наноструктурированных композиционных порошковых материалов системы Al – наноразмерный Al_2O_3 . Разрабатываемая на основе проведенных исследований технология является базовой и может быть использована для существенно более широкого спектра материалов с управляемым комплексом свойств. Полученные способом сверхскоростного механосинтеза НКПМ перспективны для создания

объемных изделий и функционально-градиентных покрытий методами: микроплазменного напыления, холодного газодинамического напыления, лазерного формирования и вакуумного компрессионного спекания, искрового плазменного спекания.

Работа выполнена в рамках договора о партнерстве «Развитие материалов и технологий для Арктики» от 01.02.2012 с Лаппеенрантским Технологическим Университетом. Выражаем благодарность Самоделкину Е.А. за помощь в проведении исследований.

Библиографический список:

1. **Хинт, И.** Универсальная дезинтеграторная активация. Сборник статей / И. Хинт. – Таллин: Валгус, 1980. – 112 с.
2. **Маренников, Н.В.** Разработка технологических подходов получения наноструктурированных композиционных порошков методом сверхскоростного механосинтеза / Н.В. Маренников, Д.А. Геращенко, Е.Ю. Бурканова, Е.А. Самоделкин // Вопросы материаловедения: научно-технический журнал. – 2010. – № 2. – С. 64-67.
3. **Алхимов, А.П.** Газодинамическое напыление. Экспериментальное исследование процесса напыления. / А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.Н. Папырин // Прикладная механика и техническая физика. – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 182-188.
4. **Бобкова, Т.И.** Получение износостойких покрытий, армированных *WS* и нанокорундом, методом микроплазменного напыления / Т.И. Бобкова, Б.В. Фармаковский // XI ежегодная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии»: Труды конференции, Санкт-Петербург (20-22 июня 2012). – СПб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2012. – С. 10.
5. **Геращенко, Д.А.** Разработка технологии получения износостойких наноструктурированных покрытий с использованием метода сверхзвукового гетерофазного переноса / А.Ф. Васильев, Д.А. Геращенко // VI ежегодная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии»: Труды конференции, Санкт-Петербург (26-27 июня 2007). – СПб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2007. – С. 114-122.
6. **Геращенко, Д.А.** Износо- и коррозионностойкие наноструктурированные покрытия с регулируемой твердостью, получаемые методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления / А.Ф. Васильев, Д.А. Геращенко, М.А. Юрков // Второй международный научно-технический симпозиум «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности»: Сборник докладов. Т. 1, Харьков (23-27 апреля 2007). – Харьков: ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Издательско-полиграфическое предприятие «Контраст», 2007. – С. 258-265.

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В НАНОКЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafner@khsu.ru

Аннотация: На основе потенциала сильной связи проведено моделирование процессов структурообразования наночастиц золота диаметром от 1,6 нм до 5,0 нм. Исследовано влияние кристаллизации на формирование внутреннего строения нанокластеров золота в рамках канонического ансамбля. Проанализированы границы устойчивости различных кристаллических изомеров.

Ключевые слова: *компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь, ГЦК металлы, нанокластеры, структура.*

1. Введение

В настоящее время наночастицы золота активно исследуются благодаря своему возможному широкому применению в микроэлектронике, сенсорах, катализе, нелинейной оптике, биомедицине и т.д. [1]. Все это является достаточным основанием для подробного изучения теоретическими и экспериментальными методами структурных, электронных, динамических и других физических и химических свойств как изолированных, так и пассивированных кластеров золота [2]. Структура нанокластера вызывает большой интерес с точки зрения возможности создания новых материалов с перспективными физико-химическими свойствами. Как только размер кластера достигает нанометрового диапазона, для системы становится энергетически выгодным консолидироваться в набор высоко симметричных структур, что приводит к формированию икосаэдрической (Ih) и декоэдрической (Dh) модификаций. Кроме частиц с таким идеальным построением возможно образование нанокластеров с двойниковыми структурами. Так как рост наночастиц во многих случаях определяется скорее кинетическими, чем термодинамическими факторами, то становится возможным и создание частиц со сложным внутренним строением. Таким образом, при условии свободной кристаллизации в золоте могут быть созданы кластеры с уникальными метастабильными структурами, а, следовательно, и с необычными физико-химическими свойствами. Поэтому основной целью представляемой работы была попытка ответа на вопрос о размерных границах устойчивости той или иной кристаллографической модификации, возможности существования изомеров и их стабильности.

2. Компьютерная модель

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany и основанная на методе молекулярной динамики. Данный метод является наиболее адекватным для определения стабильных в широком интервале температур структур кластеров золота с интересующим нас диаметром до 5,0 нм. Предварительно проведенный анализ литературы показал, что в случае наночастиц золота результаты проводимого моделирования, прежде всего, определяются используемым потенциалом межатомного взаимодействия. Исходя из этого для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [3] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [4] с шагом по времени $h=2$ фс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоёмкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало.

3. Результаты и обсуждение

Для выявления особенностей образования кластерной структуры и её термической стабильности изучалось влияние размера наночастиц золота на формирование той или иной кристаллической модификации. Моделирование происходило в рамках канонического NVT ансамбля, и были исследованы кластеры с числом атомов 135, 201, 369, 555, 791, 1157, 1505, 1865, 2243, 3805 (диаметр D от 1,6 нм до 5,0 нм). Все кластеры имели одинаковое начальное внутреннее строение соответствующее идеальной ГЦК решётке и при температуре $T=300K$ были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы. Прежде чем перейти к обсуждению полученных нами данных, кратко остановимся на основных результатах, имеющих к настоящему времени по проблематике структурообразования нанокластеров золота.

В объёмном состоянии золото имеет гранцентрированную кубическую решётку, но конкуренция между объёмной и поверхностной

энергиями в нанометровом диапазоне может привести к появлению нескольких различных изомеров, границы стабильности которых не определены до сих пор. Так в [5] было показано, что при малом размере кластеров золота ($D < 1$ нм) энергетически наиболее выгодной является аморфная структура, в [6,7] такой структурой была признана декаэдрическая, в [8] икосаэдрическая, а в [9] оптимальной энергией вообще обладали планарные кластеры. По всей видимости, приходится признать, что в случае золота и, в особенности при малых размерах, даже незначительные имеющиеся дефекты могут играть очень важную роль в определении равновесной структуры частицы.

Для поиска наиболее оптимальной структуры был взят ансамбль кластеров одинакового размера и произведен процесс плавного нагрева до 1300K , что намного выше их температуры плавления. В ходе нагрева температура ступенчато изменялось в среднем на 50K и при каждом её фиксированном значении кластеры выдерживались $0,4$ нс. Таким образом, искомая нами кластерная структура была получена путем плавления наночастиц золота различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу.

Исследование проводилось в рамках термостата Ноэ, что соответствовало процедуре ступенчатого изменения температуры. То есть, имитируя охлаждение, мы последовательно уменьшали температуру в среднем на 50K и при каждом её фиксированном значении кластеры выдерживались $0,5$ нс. Для устранения связанных с тепловым шумом побочных эффектов в области кристаллизации кластеры выдерживались при фиксированных температурах уже порядка 2 нс с уменьшением шага по температуре до 5K и иногда даже до 1K . В качестве конечной температуры было взято значение 300K , так как именно в таком температурном режиме в действительности должно использоваться наибольшее количество наноустройств.

При проведении моделирования было замечено, что при условии такого ступенчатого охлаждения нанокластеров из жидкой фазы реализовывались все основные возможные кристаллические модификации (ГЦК, ГПУ, Ih и Dh), причем их формирование начиналось практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Интерес представляло изучение зависимости процентного соотношения появления различных структур от размера, при этом особое было обращено внимание на возможность реализации пентагональных структур: икосаэдрической и декаэдрической. Известно, что должен существовать некий критический размер, выше которого пентагональные структуры становятся менее стабильными, чем кристаллические. Об этом говорят многочисленные теоретические расчеты, проведенные, например в [1,10]. Однако

различные теоретические и численные методы дают разную границу стабильности Ih структуры. В [1] был подробно исследован данный вопрос, и было показано, что предел стабильности икосаэдрической модификации в нанокластерах золота не определен до сих пор. Так, есть только предположение, что в нанокластерах с N более 2000 атомов при низких температурах формирование структуры икосаэдра невозможно. Экспериментальные исследования напротив, показывают возможность получения пентагональных структур для золота, по крайней мере, до 60 нм [11]. Таким образом, вопрос о существовании критического размера кластера остается открытым.

Для обработки результатов компьютерного моделирования нами применялись не только визуальные наблюдения при помощи графических редакторов и функции радиального распределения, но и был проведен статистический анализ внутренних структур кластеров золота с использованием *CNA* методики [12]. Проведя серию опытов с каждым кластером, можно сделать вывод о формировании различных кристаллических модификаций при конечной температуре. Хорошо видно, что процент появления икосаэдров увеличивается с ростом диаметра частиц до от 1,6 нм до 3,33 нм в пределах от 10 до 50%. Пройдя через максимум своей реализации, далее, с увеличением величины частиц, наблюдалось влияние размерных эффектов, приводящее к снижению вероятности получения кластеров золота с таким кристаллографическим типом строения. Так, для кластеров диаметром 4,2 нм этот процент флуктуировал уже на отметке 30–40%, а при размере 5,0 нм процент появления икосаэдрической модификации был равен нулю во всей проведенной серии опытов. Поскольку симметрия пятого порядка недопустима для макрокристаллов, образование больших частиц будет неизбежно связано с возникновением внутренних пустот либо упругих деформаций. Энергия упругой деформации, которая первоначально очень мала, возрастает пропорционально объёму и для икосаэдрических частиц больших размеров превышает выигрыш в поверхностной энергии, что, в конечном счете, вызовет дестабилизацию такого кристаллографического типа.

Процент появления декаэдрической фазы, которую фактически можно назвать промежуточной между ГЦК и Ih , имел более сложный характер. Первоначально число декаэдров составило 60% ($D=1,6$ нм) и затем плавно уменьшилось примерно до 40% с увеличением размера кластера до $D=4,2$ нм. Далее происходит резкое увеличение числа декаэдров именно за счет отсутствия Ih модификации. Процент появления ГЦК (ГПУ) структуры практически не зависел от размера кластера в исследуемом диапазоне величин и составил в среднем 30%, что говорит о

стабильности формирования данной структурной модификации для кластеров золота достаточно малого диаметра. Однако следует отметить рост этого показателя до 40% для кластера наибольшего рассмотренного размера ($D=5,0$ нм). Таким образом, проведенные нами эксперименты позволяют утверждать, что характерной особенностью процесса являлось различимое влияние размера N на стабильность той или иной структурной модификации.

Для сравнения приведем данные других авторов по вопросу определения структур в нанокластерах золота с целью нахождения каких либо общих закономерностей. Достаточно уверенно можно говорить, что при размерах кластеров менее 1,5 нм при очень низких температурах наиболее стабильным будет аморфное строение, что подтверждается как МД моделированием, так и экспериментально [2, 5]. Причем данный вывод касается кластеров даже с «магическим» икосаэдрическим размером в 13 и 55 атомов. Если в случае никеля и меди при $N=13$ и 55 при любом моделировании наиболее стабильным всегда являлся икосаэдр, то с золотом ситуация сложнее. Так в [9,13] при размере кластера $N=13$ методом *ab-initio* была получена аморфная структура, и только некоторые многочастичные потенциалы отдали предпочтение икосаэдру [13], что еще раз указывает на большое влияние выбора потенциала взаимодействия.

При увеличении размера до 2,0 нм наиболее предпочтительной становится декаэдрическая модификация. Это следует как из результатов нашего моделирования, так и из данных других авторов [6,7]. При диаметре кластера примерно 3,0–3,5 нм из всех возможных структур наиболее стабильным может считаться икосаэдр, что экспериментально подтверждается в работах [14,15]. Кроме всего прочего, работа [14] ясно подтверждает влияние размерного эффекта при образовании фиксированной структуры. В ней было четко отмечено, что для частиц диаметром 3–6 нм число кластеров с гранцентрированной кубической решеткой остается практически постоянным. С ростом размера кластера наблюдалось сокращение числа икосаэдров, что, в свою очередь, приводит к увеличению числа декаэдров [14]. Аналогичный вывод был получен и при проведенном нами моделировании процессов структурообразования нанокластеров золота диаметром $D=4–5$ нм. В случае достаточно больших размеров ($D>5–6$ нм) большинство исследователей склонны считать, что определяющей структурой будет ГЦК.

4. Заключение

Таким образом, на основе проведенного МД моделирования были

исследованы основные особенности формирования внутреннего строения нанокластеров золота размером до 5 нм. Для анализа подобных процессов были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц Au , которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре. Для создания при кристаллизации фиксированных кластерных структур использовались разнообразные методики, которые могут быть применены при непосредственных экспериментах.

Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров Au . Причина такого расхождения, на наш взгляд, кроется в физико-химической природе золота, которое является достаточно мягким и пластичным материалов, что, несомненно, затрудняет образование идеального, с точки зрения кристаллографии, строения. Возможно, использование добавок способно решить проблему более полной стабилизации кристаллического построения атомов в кластерах. По всей видимости, именно в этом направлении можно ожидать основных успехов в решении поставленной перед современными нанотехнологиями задачи адекватного и целенаправленного контроля структуры в нанокластерах золота.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 11-02-98003-р_сибирь_a и 12-02-98000-р_сибирь_a.

Библиографический список:

1. **Wang, Y.** Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations / Y. Wang, S. Teitel, Ch. Dellago // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – № 21. – P. 214722.1-214722.16.
2. **Garzón, I.L.** Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters / I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J.M. Soler // Physical Review Letters. – 1998. – V. 81. – № 8. – P. 1600-1603.
3. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
4. **Tao, Pang** An introduction to computational physics / Tao Pang. – Cambridge - New York: University Press, 2006. – 385 p.
5. **Garzon, I.L.** Structure and thermal stability of gold nanoclusters: The $Au(38)$ case / I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 211-215.

6. **Cleveland, Ch.L.** Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif / Ch.L. Cleveland, U. Landman, Th.G. Schaaff et.al. // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79. – № 10. – P. 1873-1876.
7. **Barnett, R.N.** Structures and spectra of gold nanoclusters and quantum dot molecules / R.N. Barnett, Ch.L. Cleveland, H. Häkkinen, W.D. Luedtke, C. Yannouleas, and U. Landman // *The European Physical Journal D*. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 95-104.
8. **Negreiros, F.R.** Energetics of free pure metallic nanoclusters with different motifs by equivalent crystal theory / F.R. Negreiros, E.A. Soares and de V.E. Carvalho // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – № 20. – P. 205429.1-205429.11.
9. **Furche, F.** The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations / F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, Ch. Jacob, S. Gilb, Th. Bierweiler and M.M. Kappes // *Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 117. – № 15. – P. 6982-6990.
10. **Van de Waal, B.W.** Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones clusters // *Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 90. – № 6. – P. 3407-3408.
11. **Wang, Y.Q.** Shape evolution of gold nanoparticles / Y.Q. Wang, W.S. Liang, C.Y. Geng // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – V. 12. – № 2. – P. 655-661.
12. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Anderson // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – № 19. – P. 4950-4963.
13. **Grigoryan, V.G.** Structure and energetics of nickel, copper, and gold clusters / V.G. Grigoryan, D. Alamanova, and M. Springborg // *The European Physical Journal D*. – 2005. – V.34. – № 1-2. – P. 187-190.
14. **Koga, K.** Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles / K. Koga, T. Ikeshoji, and Ko-ichi Sugawara // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92. – № 11. – P. 115507.1-115507.4.
15. **Chun-Ming, Wu.** Quantum spins in Mackay icosahedral gold nanoparticles / Chun-Ming Wu, Chi-Yen Li, Yen-Ting Kuo, Chin-Wei Wang, Sheng-Yun Wu, Wen-Hsien Li // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – V. 12. – № 1. – P. 177-185.

УДК 544.022.58

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРНОГО ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА Mo_{138} И КАТИОННОГО ПАВ В РАСТВОРЕ

К.В. Гржегоржевский, А.А. Остроушко

Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
kirillica5@mail.ru

Аннотация: Взаимодействие нанокластера Mo_{138} тороидального строения с ПАВ тридецилпиридиний хлоридом в водном растворе изучено методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии. Динамическим лазерным светорассеянием определено распределение частиц по размерам и их ξ -потенциал. Построена модель взаимодействия Mo_{138} и ПАВ при различном соотношении их концентраций, которая подтверждена с использованием сканирующей зондовой и электронной микроскопии.

Ключевые слова: нанокластер, полиоксомолибдат, ПАВ, поверхностно-активное вещество, надмолекулярные структуры, глобулы, модель взаимодействия.

Полиоксомолибдат Mo_{138} , общая формула $(NH_4)_{32} [Mo_{110}^{VI} Mo_{28}^V O_{416} H_6 (H_2O)_{58} (CH_3CO_2)_6] \cdot xH_2O$, ($x \sim$), представляет собой нанокластер тороидальной формы (рис. 1). Он синтезируется методом самосборки из водного раствора при комнатной температуре [1]. Нанокластер имеет внешний диаметр 3,7 нм, диаметр внутреннего отверстия 2,0 нм и хорошо растворяется в полярных растворителях, диссоциируя на ионы аммония и полиоксоанион с зарядом (-32). Вследствие небольшого размера, нанокластеры Mo_{138} имеют избыточную поверхностную энергию, которую они стремятся уменьшить, формируя в растворе сферические полые глобулы переменного состава, диаметр которых лежит в интервале от 50 до 500 нм (согласно данным динамического и статического лазерного светорассеяния) [2]. В такой нанокластерной глобуле торы не контактируют непосредственно друг с другом, они связаны через молекулы воды и катионы аммония, играющие роль противоионов. Первые стабилизируют структуру агрегата за счет образования большого числа водородных связей, а вторые, минимизируя электростатическое отталкивание полиоксоанионов, выстраивают катионные мостики, что также ведет к повышению устойчивости надмолекулярных образований.

Устойчивость структуры полиоксомолибдата очень чувствительна к pH среды, температуре, освещению, и зависит от концентрации в растворе самого Mo_{138} . Изучение кинетических параметров взаимодействий в таких системах с веществами, способными принимать участие в процессах синтеза новых иерархических наноструктур методом самосборки из

раствора, имеет фундаментальную ценность, вскрывая механизмы стабилизации подобных систем и механизмы, отвечающие за создание наноматериалов, обладающих заданными свойствами. Данная работа посвящена изучению взаимодействия нанокластеров Mo_{138} с молекулами ПАВ в растворе.

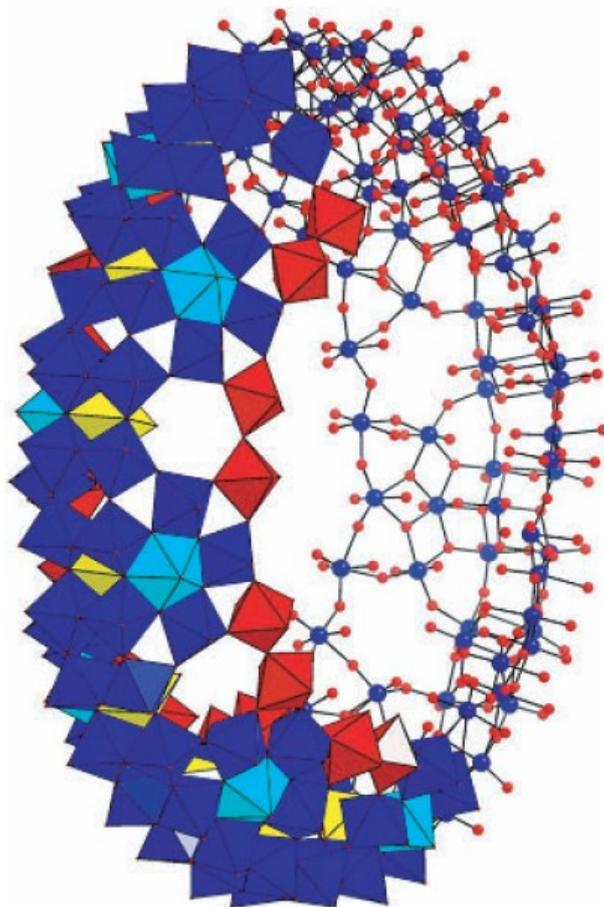


Рис. 1. Полиоксомолибдат Mo_{138} тороидального строения

Была проведена серия экспериментов по комплексообразованию Mo_{138} с ПАВ тридецилпиридиний хлоридом (см. рис. 2).

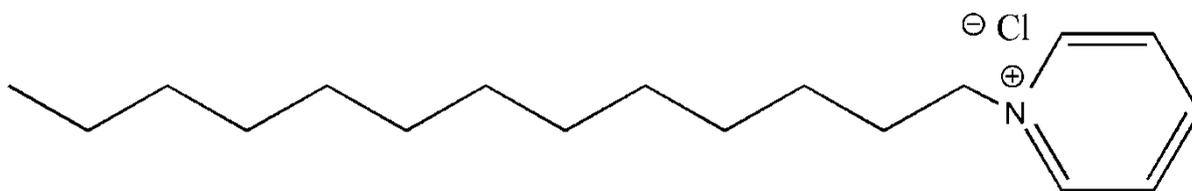


Рис. 2. Катионное поверхностно-активное вещество тридецилпиридиний хлорид

Положительный заряд этого катионного ПАВ локализован на азоте в пиридиновом кольце, а в качестве неполярного конца выступает алкильная

цепь из 13 атомов углерода. Метод спектрофотометрии для водных растворов с разным соотношением компонентов в комплексе $N(Mo_{138})/N(\text{ПАВ})$ показал скачкообразную зависимость коэффициента экстинкции при $C(Mo_{138}) = 6,088 \times 10^{-7}$ моль/л, в результате чего определить постоянный состав комплекса не удалось. Для визуальной качественной оценки процесса комплексообразования были приготовлены более концентрированные растворы ($C(Mo_{138}) = 4,26 \times 10^{-6}$ моль/л) с различным соотношением Mo_{138} и ПАВ, что соответствует следующим расчетным соотношениям компонентов в комплексе $N(Mo_{138})/N(\text{ПАВ})$ 1/1, 1/12, 1/24, 1/36, 1/38, 1/48, 1/60, 1/66, 1/71, 1/74, 1/76, 1/79, 1/83, 1/119, 1/179, 1/238. У данных растворов наблюдалось немонотонное изменение свойств, выражающееся в увеличении или уменьшении степени опалесценции и количества выпавшего осадка. По присутствию этих признаков судили об образовании комплекса Mo_{138} – ПАВ, который при недостаточно большой концентрации молекул ПАВ (из-за неполярного конца тридецилпиридиния, обращенного наружу) является гидрофобным и склонен к коагуляции и дальнейшей седиментации. С целью уточнения механизмов комплексообразования между нанокластером и молекулами ПАВ в растворе были проведены измерения ξ -потенциал (см. рис. 3) (на основе эффекта Доплера для светорассеяния в коллоидных растворах) и распределения частиц по размерам методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС). Измерения проводились на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-Zeta Plus.

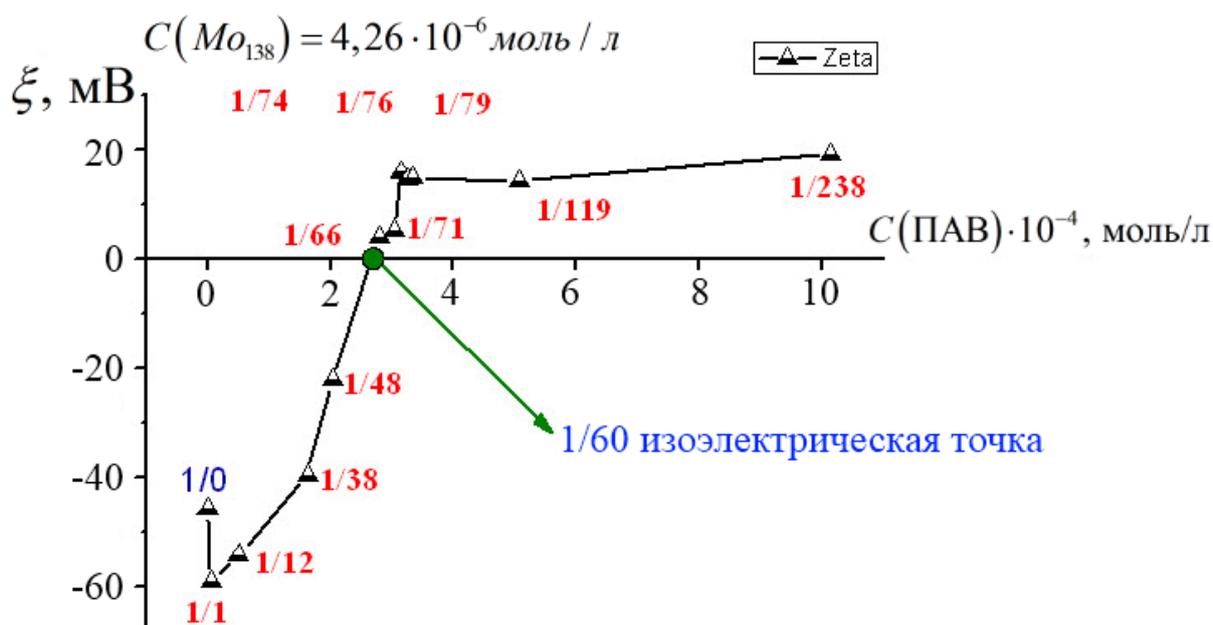


Рис. 3. Зависимость ξ -потенциала системы от теоретического состава комплекса

На зависимости ξ -потенциала от концентрации компонентов в растворе видно, что изначально раствор чистого Mo_{138} обладает большим по модулю значением ξ -потенциала. Этот факт, наряду с данными по распределению частиц по размерам в растворе (рис. 4), говорит о наличии коллоидных частиц, обладающих двойным электрическим слоем (ДЭС) и высокой агрегативной устойчивостью.

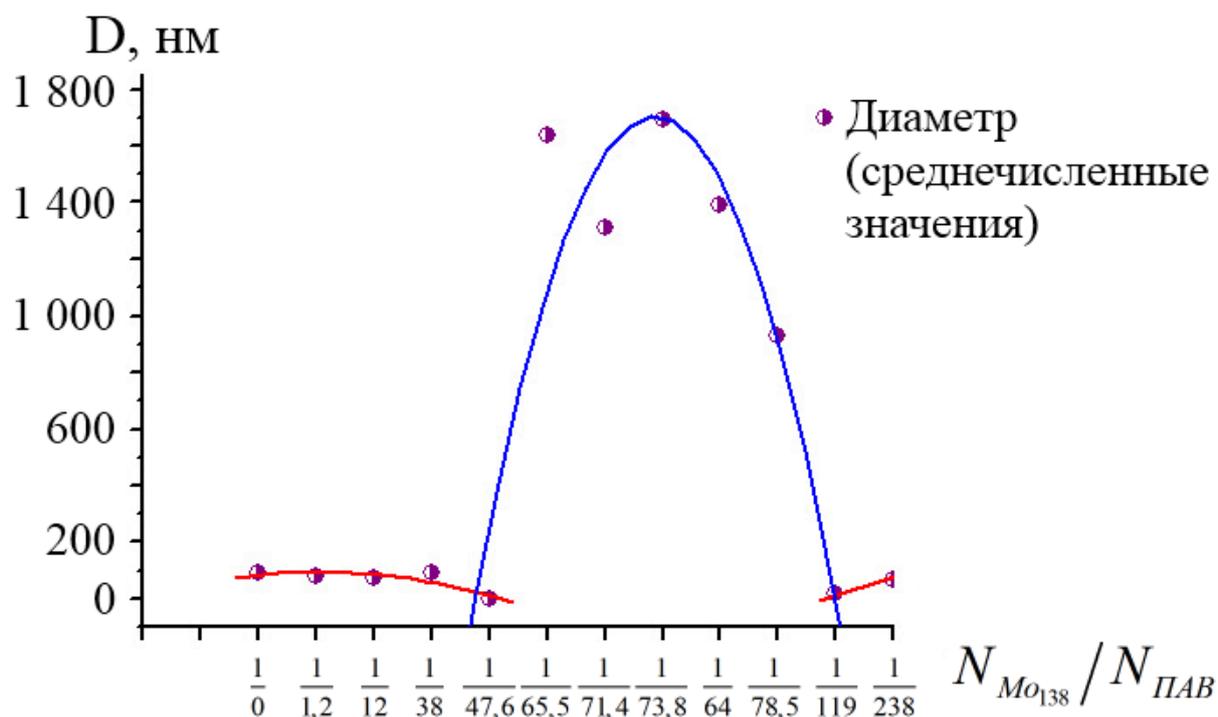


Рис. 4. Среднечисленные значения диаметра частиц в растворе, измеренные методом ДЛС

При добавления малых количеств ПАВ, соответствующих теоретическому соотношению компонентов в комплексе – $1/1$, наблюдается резкое увеличение ξ -потенциала по абсолютной величине. Это можно интерпретировать как результат адсорбции одной молекулы ПАВ на нанокластере, при которой происходит вытеснение локализованных вокруг него протонов и катионов аммония NH_4^+ из плотной части двойного электрического слоя в количестве, большем единицы.

По мере дальнейшего добавления ПАВ наблюдается увеличение количества выпадающего осадка, что обусловлено заполнением первого адсорбционного слоя молекулами ПАВ, которые ориентируются своим неполярным концом наружу, делая поверхность нанокластера гидрофобной. Таким образом, с последующим ростом числа адсорбированных молекул ПАВ соотношение площади гидрофобной и гидрофильной поверхности у глобул достигает критического значения, при

котором происходит резкое уменьшение растворимости, что наряду с уменьшением по модулю величины ξ -потенциала, отвечающего за агрегативную устойчивость системы, приводит к коагуляции таких глобул и формированию хлопьевидных частиц осадка. Следует отметить, что нанокластерные глобулы в растворах имеют широкое распределение по размерам, поэтому глобулы более маленького размера, первыми достигая критического соотношения между гидрофильной и гидрофобной поверхностью, выпадают в осадок раньше, а в случае больших концентраций ПАВ такие маленькие глобулы могут выступать в качестве центров коагуляции более крупных глобул.

Увеличение концентрации ПАВ постепенно переводит систему в метастабильное состояние, которое начинает проявляться в области концентрации компонентов, соответствующей расчетному составу комплекса 1/36. Об этом свидетельствует зависимость процесса осадкообразования от наличия в системе центров коагуляции и уменьшение по модулю значений ξ -потенциала.

Рост количества выпадающего осадка продолжается в системе вплоть до соотношения 1/60. При этом соотношении раствор, имевший изначально голубую окраску, обесцвечивается и образуется большое число хлопьевидных частиц, которые стремительно коагулируют, формируя рыхлый осадок темно-синего цвета (см. рис. 5). Данное соотношение компонентов в растворе соответствует изоэлектрической точке системы - ξ -потенциал проходит в этой концентрационной области через нулевое значение.

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходит перезарядка двойного электрического слоя комплекса, а система продолжает находиться в метастабильном состоянии, о чем также говорит зависимость процесса осадкообразования от наличия в системе центров коагуляции. Это же можно сказать, глядя на значения ξ -потенциала, которые не превышают 10 мВ. Однако, последующий рост концентрации ПАВ, начиная с соотношения 1/83, приводит к постепенному уменьшению количества выпадающего осадка и степени обесцвечивания раствора. После достижения концентрации ПАВ значения $5,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л (т.е. соотношения 1/119) и выше наблюдается рост агрегативной устойчивости системы Mo_{138} - ПАВ, что отражается и на росте по модулю значений ξ -потенциала до 19 мВ (при соотношении 1/238). Следствием этого является прекращение процесса осадкообразования, при этом растворы не теряют способности опалесцировать – молекулы ПАВ заполняют второй адсорбционный слой вокруг нанокластера.



Рис. 5. Фотография раствора при расчетном соотношении компонентов в комплексе – 1/60

Важным является тот факт, что расчетные соотношения компонентов в комплексе, задаваемые путем подбора необходимого соотношения Mo_{138} и ПАВ в растворе могут не совпадать с истинными. Поэтому нами была проведена оценка реального состава комплекса, существующего, когда система находится в изоэлектрической точке. С помощью спектрофотометрии был получен градуировочный график для различных концентраций ПАВ, который обладал прямолинейной зависимостью на участке рабочих концентраций (от 0 до $5,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Затем раствор, с расчетным составом комплекса Mo_{138} – ПАВ, равным 1/60, был отцентрифугирован в течение 2 минут при 3 000 об/мин. После этого был снят спектр электронного поглощения данного раствора, который представлен на рис. 6.

С помощью градуировочного графика была определена концентрация оставшихся в растворе свободных молекул ПАВ, которые не приняли участие в образовании комплекса. Эта величина, в пересчете на один нанокластер составила 15 свободных молекул. Следовательно, из 60 молекул ПАВ, предназначавшихся для каждого полиоксомолибдата Mo_{138} , комплекс образовали только 45. Таким образом, можно сделать вывод, что и при меньших концентрациях поверхностно-активного вещества реальный состав комплекса Mo_{138} – ПАВ отличается от расчетного.

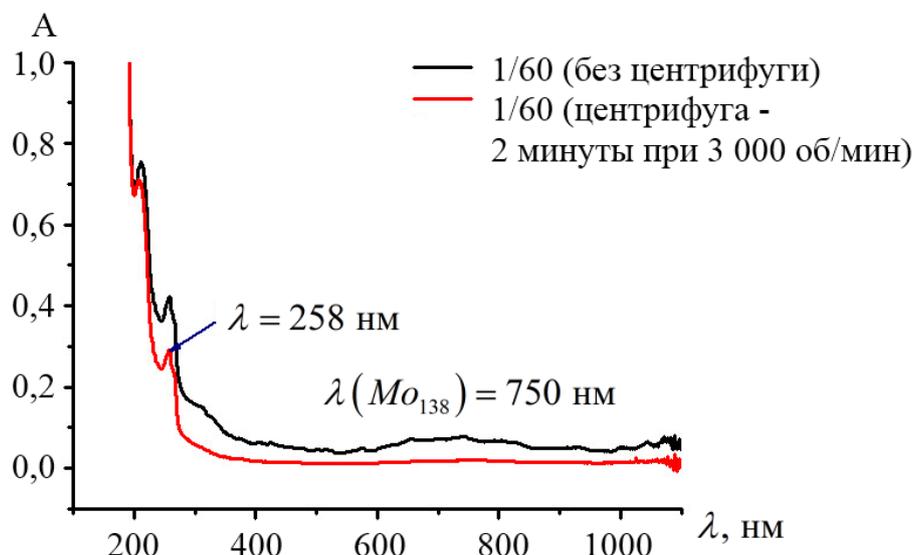


Рис. 6. Спектр электронного поглощения для системы Mo_{138} – ПАВ с теоретическим соотношением компонентов в комплексе – 1/60

На основе анализа полученных данных была построена модель взаимодействия молекул ПАВ со сферическими глобулами, собранными из нанокластеров Mo_{138} , в зависимости от соотношения компонентов (рис. 7).

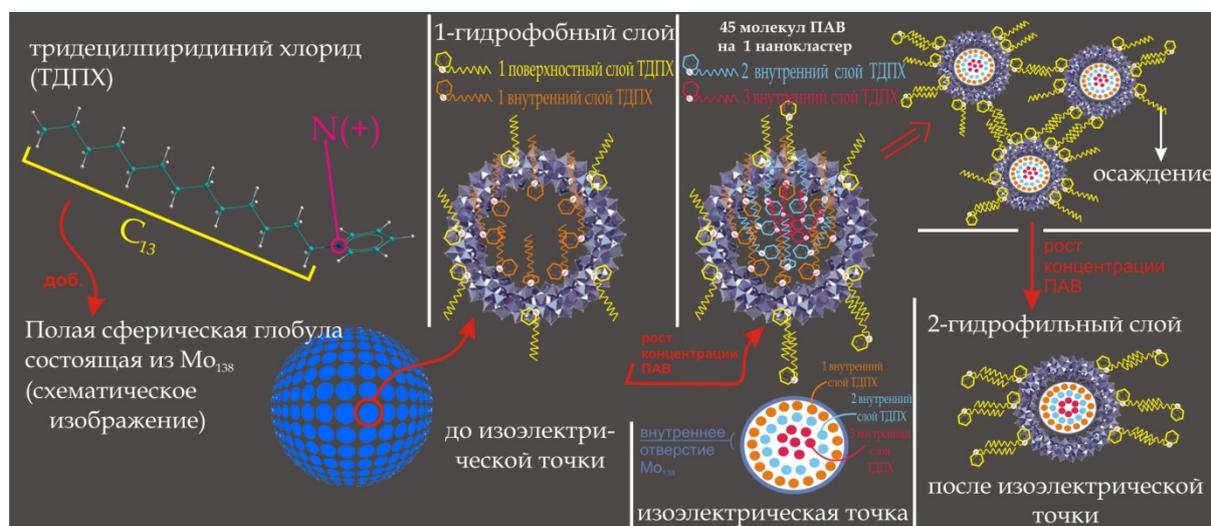


Рис. 7. Модель, описывающая механизм комплексообразования Mo_{138} и тридецилпиридиний хлорида в зависимости от роста концентрации последнего

Полярный конец катионного ПАВ тридецилпиридиний хлорида за счет сил электростатического взаимодействия прикрепляется к поверхности сферической глобулы из Mo_{138} , при этом происходит вытеснение части протонов и катионов аммония NH_4^+ из плотной части двойного электрического слоя, что приводит к уменьшению по модулю ξ -потенциала. Здесь необходимо учитывать неоднородный характер

распределения молекул ПАВ по поверхности глобулы, в результате чего на начальных этапах адсорбции могут возникать своеобразные «адсорбционные островки», рядом с которыми дальнейшая адсорбция ПАВ протекает с меньшими энергетическими затратами – уже адсорбированные молекулы ПАВ выступают как своеобразные катализаторы адсорбции.

По мере роста количества адсорбированных молекул ПАВ, поверхность нанокластерной глобулы становится все более гидрофобной, все больший вклад в понижение агрегативной устойчивости вносит гидрофобное взаимодействие между неполярными концами молекул ПАВ соседних глобул. Наряду с этим происходит рост числа противоионов в плотной части ДЭС сферических агрегатов, в качестве которых теперь выступают не протоны и катионы аммония, а прочно удерживаемые адсорбционными силами молекулы тридецилпиридиний хлорида.

Согласно принципу эквивалентности зарядов, ожидается, что система Mo_{138} – ПАВ достигнет изоэлектрической точки при соотношении компонентов в комплексе $1/32$. Но следует учитывать, что эффективный заряд поверхности нанокластера, входящего в состав глобулы меньше, чем (-32) , так как он частично компенсируется протонами и катионами аммония, играющими роль межмолекулярных мостиков, стабилизирующих глобулу. Запишем его условно как $(32-x)$, где x – число однозарядных противоионов и не превышает 10. Нами было обнаружено, что реальный состав комплекса в изоэлектрической точке равен $1/45$. Это может быть обусловлено тем, что адсорбция молекул ПАВ поверхностью нанокластера происходит не последовательно – молекула за молекулой, а скачкообразно, – когда при достижении определенного значения градиента химического потенциала молекул ПАВ между внутренним объемом полиоксомолибдатной глобулы и раствором происходит единовременная адсорбция нескольких молекул поверхностно-активного вещества. Стоит отметить, что только $(32-x)$ молекул ПАВ могут быть связаны с поверхностью нанокластера Mo_{138} электростатически. Остальные молекулы ПАВ могут либо заполнять пространство внутреннего отверстия нанокластера (диаметр которого 2 нм, что, при внешнем диаметре пиридинового кольца порядка $2,8\text{Å}$, дает возможность для плотного размещения там около 40 молекул ПАВ), либо уже далее образовывать второй адсорбционный слой, вплетаясь своими неполярными хвостами в обращенную наружу неполярную часть первого адсорбционного слоя (см. рис. 7).

Следствием полной компенсации заряда нанокластера молекулами ПАВ является потеря системой агрегативной устойчивости, которая

обеспечивалась силами электростатического отталкивания одноименно заряженных полиоксомолибдатных глобул. В результате происходит полная коагуляция всех агрегатов, химический и структурный состав которых был подтвержден методом ИК-спектроскопии. На рис. 8 представлен ИК-спектр отфильтрованных и высушенных на воздухе частиц осадка, выпавших при достижении системой изоэлектрической точки, а в табл. 1 набор полос в ИК-спектре чистого нанокластера.

В спектре осадка, состава $Mo_{138} - (PAB)_{45}$, присутствуют характерные для структуры полиоксомолибдата полосы поглощения в так называемой области «отпечатков пальцев» - от 1500 до 500 cm^{-1} . Часть из этих полос, относящихся к валентным колебаниям $Mo-O$, смещена гипсохромно относительно ИК-спектра чистого Mo_{138} . Очень интересным является отсутствие в спектре полосы 985 cm^{-1} , что указывает на появление в системе ограничений, приводящих к исчезновению целого типа колебаний.

Таблица 1. Набор полос в ИК-спектре чистого нанокластера

Тип колебания	Положение полосы в спектре, cm^{-1}
$\nu(NH_4^+)$	3153
$\delta(H_2O)$	1615
$\delta(NH_4^+)$	1401
$\nu(Mo-O)$	985, 959, 905
Нерасшифрованные	847, 799, 744, 670, 664, 559

Данное явление может служить косвенным подтверждением того, что вначале молекулы ПАВ адсорбируются во внутреннем отверстии нанокластера путем непосредственного контакта с его поверхностью. А затем, по мере заполнения поверхности, молекулы ПАВ, занимают весь оставшийся объем поры нанокластера, что приводит к существенному повышению жесткости молекулы и, как следствие, к потере одной колебательной степени свободы. Такая модель хорошо согласуется с обнаруженным нами скачкообразным характером сорбции молекул ПАВ из раствора, а так же выглядит вполне логичной в рамках следующих рассуждений: при добавлении молекул ПАВ в раствор нанокластера возникающий градиент химического потенциала стремится уменьшиться, равномерно распределяя молекулы ПАВ по всему объему раствора. Этот же градиент возникает и на границе [раствор]-[внутренний объем нанокластерной глобулы], это приводит к тому, что молекулы ПАВ устремляются во внутреннее пространство глобул, выбирая единственно возможный путь – через центральные отверстия в нанокластерах этой глобулы. Но обладающие отрицательным зарядом поверхности

нанокластеры Mo_{138} не дают пройти сквозь внутреннее отверстие молекулам ПАВ, удерживая их за счет электростатических сил (рис. 7).

Кроме характеристических полос Mo_{138} , в спектре присутствуют характеристические полосы тридецилпиридиний хлорида. Но наибольший интерес вызывает наличие полос при 2919 и 2850 cm^{-1} (антисимметричные и симметричные колебания группы CH_2 соответственно), которые чувствительны к изменению конформации углеводородной цепи.

Согласно литературным данным [3, 4], такое положение этих полос говорит о высокой степени упорядоченности неполярных частей молекул ПАВ, адсорбированных во внутреннем отверстии полиоксомолибдата, что служит еще одним подтверждением предложенной нами модели взаимодействия молекул ПАВ с нанокластерными полиоксомолибдатами Mo_{138} в растворе.

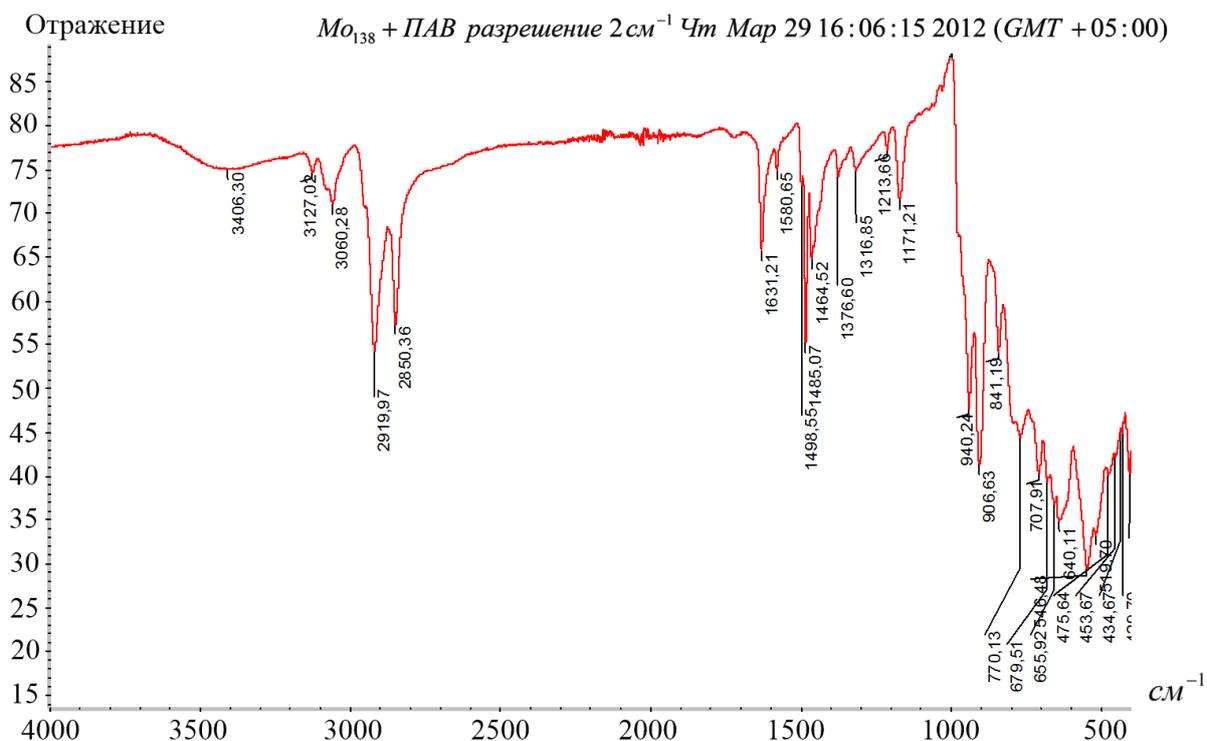


Рис. 8. ИК-спектр, полученный в режиме НПВО (ИК-Фурье спектрометр Thermo Nicolet 6700), сухих частиц осадка при реальном соотношении компонентов в комплексе 1/45

После прохождения изоэлектрической точки с ростом концентрации молекул ПАВ происходит заполнение ими второго адсорбционного слоя, что приводит к повышению гидрофильности поверхности образующихся комплексов и к увеличению их агрегативной устойчивости за счет роста ξ

- потенциала перезаряженного двойного электрического слоя. Система стабилизируется.

Не менее интересным является то, что падение по модулю ξ - потенциала до достижения системой изоэлектрической точки происходит намного быстрее, чем его дальнейший рост при перезарядке ДЭС, обусловленной формированием второго адсорбционного слоя молекул ПАВ на поверхности нанокластера. Причиной такого поведения может быть наличие, наряду с адсорбцией, конкурирующего процесса с участием ПАВ, например, мицеллообразования. Результатом этого процесса является то, что заполнение второго адсорбционного слоя нанокластера молекулами ПАВ лимитируется концентрацией свободных молекул тридецилпиридиний хлорида, которые не принимают участие в мицеллообразовании.

Еще одним доказательством существования описанных в данной модели комплексов, состоящих из нанокластерных глобул и молекул ПАВ, являются данные сканирующей зондовой и электронной микроскопии.

На рис. 9 представлено изображение частиц осадка, сделанных с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MDT NTEGRA Prima, на котором отчетливо видны ранее описанные глобулы. Следует отметить хорошую адгезию частиц осадка как к стеклу, так и к металлу, что обеспечило легкость нанесения частиц осадка из раствора на подложку из слюды путем простого обмакивания ее в раствор в момент осадкообразования.

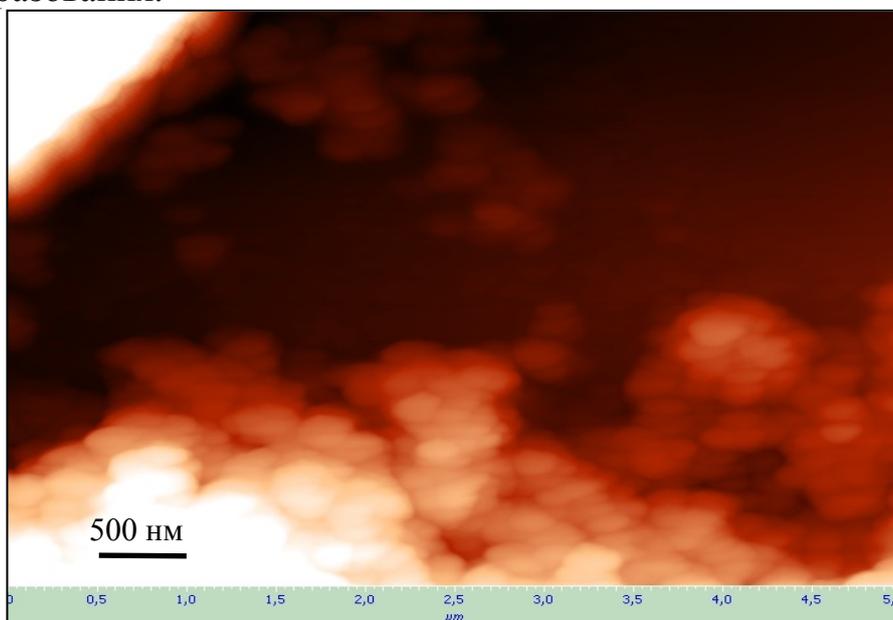


Рис. 9. СЗМ-изображение частиц осадка, полученных из раствора, при реальном соотношении компонентов в комплексе 1/45, нанесенных на подложку из слюды

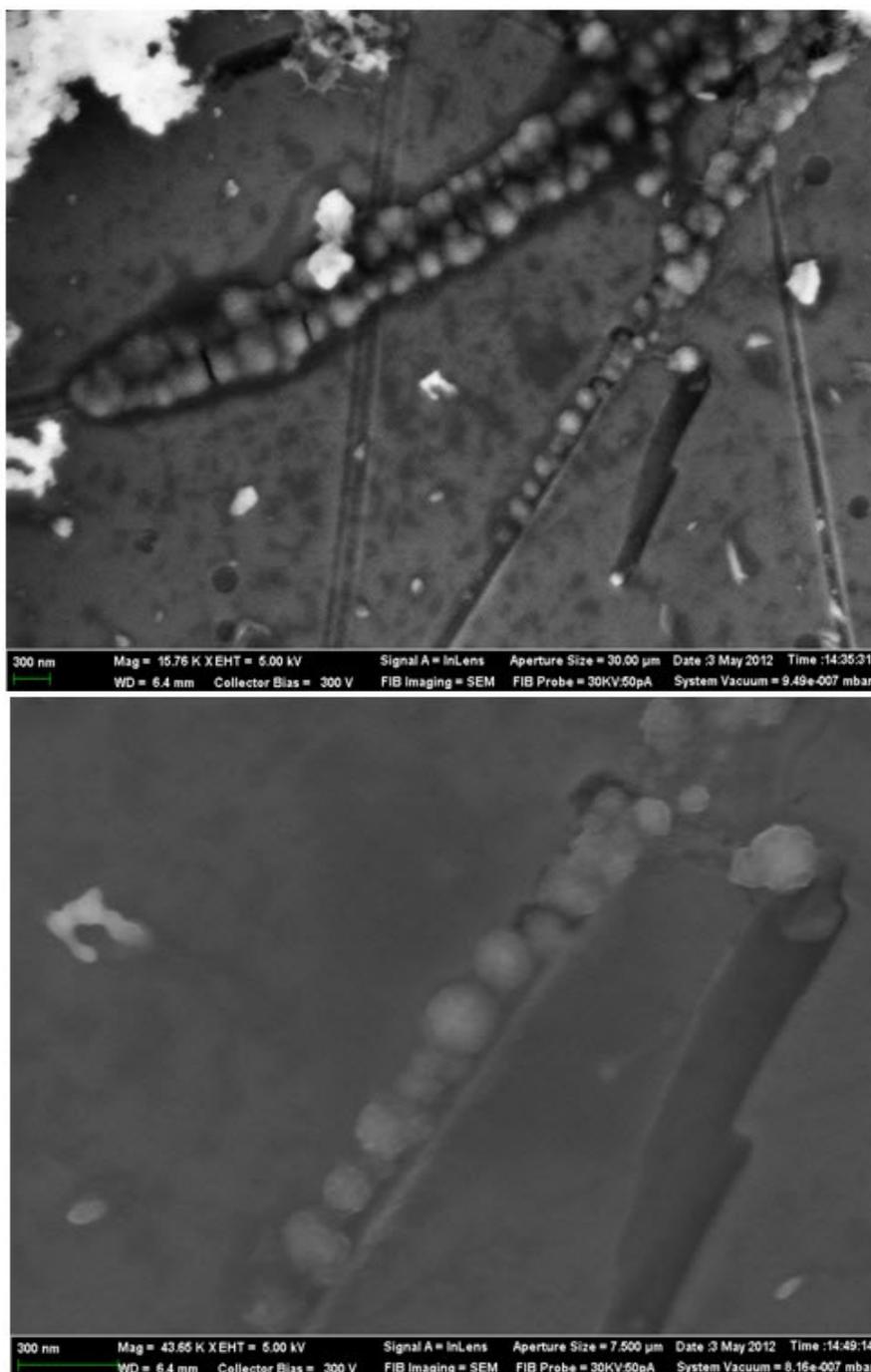


Рис. 10. СЭМ-изображение частиц осадка, полученных из раствора, при реальном соотношении компонентов в комплексе 1/45, нанесенных на подложку из алюминия

Исследование комплекса Mo_{138} – ПАВ методом сканирующей электронной микроскопии было затруднено разрушением нанокластерных глобул при помещении их на алюминиевой подложке в камеру СЭМ в условиях высокого вакуума. Однако за счет использования для пробоподготовки лиофильной сушки удалось предотвратить разрушение части образца (см. рис. 10). Глобулы в основном располагались во

впадинах, которые принято считать центрами физической адсорбции. Та часть образца, которую сохранить без изменений при помещении в вакуум не удалось, представляет из себя рыхлое образование с сильно разветвленной структурой. Мы предполагаем, что причина сохранения отдельных глобул в местах, удаленных от крупных скоплений, заключается в том, что при вакуумировании удаляется вода, необходимая для поддержания глобулярного каркаса, и там, где есть большое количество соседних глобул с ориентированными наружу неполярными концами ПАВ, происходит разрушение нанокластерных сферических агрегатов за счет взаимодействия этих неполярных концов – молекулы ПАВ, прочно связанные с Mo_{138} , как бы - «растаскивают» глобулу, образуя разветвленную пространственную структуру.

Обнаруженная способность отдельных глобул адсорбироваться во впадинах рельефа поверхности дает принципиальную возможность сборки из них сложных пространственных структур с применением метода литографии.

Таким образом, методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии удалось дополнительно подтвердить существование изучаемых комплексов $Mo_{138} - (ПАВ)_{45}$ и определить их размер, который составляет порядка 200 нм, что хорошо коррелирует с данными динамического лазерного светорассеяния. Однако до конца неизученным остается характер сорбции молекул ПАВ на нанокластере Mo_{138} , что требует проведения дополнительных исследований, направленных на поиск адсорбционных центров и на изучение жесткости молекул нанокластера.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.

Библиографический список:

1. **Müller, A.** Mimicking oxide surfaces: different types of defects and ligand coordination at well defined positions of a molybdenum oxide based nanocluster / A. Müller, R. Maiti, M. Schmidtman, H. Bögge, S.K. Das, W. Zhang // *Chemical Communications*. – 2001. – № 20. – P. 2126-2127.
2. **Liu, T.** Hydrophilic inorganic macro-ions in solution: unprecedented self-assembly emerging from historical «Blue Waters» / T. Liu, E. Diemann, A. Müller // *Journal of Chemical Education*. – 2007. – V. 84. – № 3. – P. 526-532.
3. **Liu, G.** Thermodynamic properties of the unique self-assembly of $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ inorganic macro-ions in salt-free and salt-containing aqueous solutions / G. Liu, T. Liu // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – № 7. – P. 2713-2720.
4. **Mantsch, H.H.** Fourier transform infrared spectroscopy of aqueous systems: applications to the study of biological membranes / H.H. Mantsch, D.G. Cameron, J. Umemura, H.L. Casal // *Journal of Molecular Structure*. – 1980. – V. 60. – P. 263-268.

УДК 621.531.91

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ПРИ ИОННОМ ПЕРЕНОСЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

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

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

Аннотация: В данной работе была построена теоретическая модель, позволяющая оценить эффективность наноструктурных сред при очистке водорода от газовых примесей в условиях действия приложенного электрического поля для энергий ионов $E \cong 2000 - 6000$ эВ. Получены графические зависимости приведенных длин свободного пробега ионов в среде, проницаемости и фактора барьерности среды от массы входящего иона и иона наноструктуры. Показано, что наиболее оптимальной структурой для очистки водорода является структура $Zr - 10\%Nb$.

Ключевые слова: водород, очистка, газовые примеси, электрическое поле, наноструктуры.

Целью исследования было построение теоретической модели, позволяющей оценить эффективность при использовании наноструктурных пленок для очистки водорода от газовых примесей при наложении внешнего электрического поля с кинетической энергией ионов $E \cong 2000 - 6000$ эВ. Для этой цели нами были использованы теоретические представления для величины усредненной приведенной проекции свободного пробега иона $\bar{\rho}_i$ в данной наноструктуре. В качестве исследуемых наноструктурных сред были выбраны пленки чистых металлов палладия и циркония а также их сплавов с ниобием и платиной, по нашему мнению, наиболее эффективных для очистки водорода от газовых ионов $O^+, OH^+, H_2O, N_2^+, O_2^+, CO_2^+$.

В основу выбранной теоретической модели были положены условия, сформулированные в работе [1] с некоторыми дополнениями приводимыми ниже.

1. Перемещение входящего в структуру положительного иона активируется исключительно электрическим полем.
2. Ион, входящий в структуру полностью, теряет свою энергию уже после первого столкновения с ионом наноструктуры.
3. Возможная корреляционная связь между столкновениями ионов в структуре полностью отсутствует.
4. Приведенное значение средней длины свободного пробега ρ_{red} не зависит от внешних факторов для структуры и определяется только механизмами взаимодействия токов в структуре.

5. Величина ρ_{red} , имеющая случайное значение в каждом акте межсионного столкновения, тем не менее, подчиняется гауссовому распределению ошибок и может быть использована как однозначная для данной структуры с большим количеством как статистически средняя $\bar{\rho}_{red}$ и истинная для данной системы «входящий ион-структура». Степень отклонения $\bar{\rho}_{red}$ от истинной, в общем случае, может быть определена исходя из гауссового распределения ошибок для случайной величины $\Gamma(\rho_{red})$.

6. В случае многокомпонентной химической формулы наноструктуры массы ионов при акте столкновения также имеют случайное значение, и речь идет о наиболее вероятном акте столкновения с приведенным значением массы иона структуры, определяемом как

$$\bar{M} = \frac{\prod_{i,k=1}^n M_i M_k}{\sum_{i,k=1}^n C_i M_k}, \quad (1)$$

где M_i, M_k – массы ионов в структуре, C_i – атомные концентрации ионов.

В случае бинарной химической формулы структуры уравнение (1) имеет вид:

$$\bar{M} = \frac{M_1 M_2}{C_1 M_2 + C_2 M_1}. \quad (2)$$

7. Массы входящих в структуру ионов рассчитываются обычным способом исходя из вида структуры иона.

В соответствии с допущениями, отмеченными в пунктах 1-7 можно найти значение величины $\bar{\rho}_{red}$ так, что

$$\bar{\rho}_{red} = \frac{2\varepsilon}{(0,36 + m_0)(\alpha_1 + 1)} F\left(2; 1; \alpha_1 + 2; -\frac{K_l \sqrt{\varepsilon}}{0,36 + m_0}\right), \quad (3)$$

где ε – безразмерная энергия иона, входящего в структуру, m_0, α_1, K_l – некоторые параметры, однозначные для выбранной системы «входящий ион-структура», $K_l(Z_1, Z_2)$ – некоторая функция зарядов, входящих в наноструктуру и самой наноструктуры, $F(2; 1; \alpha_1 + 2; x)$ – гипергеометрическая функция параметров вида $F = F(a; b; c; x)$.

Для параметров m_0, α_1, K_l в уравнении (3) запишем следующие соотношения:

$$m_0 = 2\sqrt{\frac{5}{32}} \frac{\gamma(5 - 12\gamma - 5\gamma^2)}{15(1 + \gamma)^3}, \quad (4)$$

$$\alpha_1 = \frac{0,36 + m_1}{0,36 + m_0} \gamma, \quad (5)$$

$$m_1 = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{\gamma}{\gamma^2 - 1}, \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{\bar{M}}{M_i}. \quad (7)$$

При рационально выбранной энергии ε входящего иона можно достигнуть значения функции $F = F(a; b; c; x)$ для случаев $x \cong 0, x > 0$.

Если $x \rightarrow 0$, то $F(a; b; c; x) \cong 1$, что позволяет пренебречь зависимостью величины $\bar{\rho}_{red}$ от зарядовых характеристик ионов Z_1, Z_2 и следовательно, упростить соотношение (3) так, что

$$\bar{\rho}_{red} = \frac{2\varepsilon}{(0,36 + m_0)(\alpha_1 + 1)} \quad (8)$$

причем значения $\bar{\rho}_{red}$ будут зависеть только от фактора γ , т.е. от соотношений масс входящего иона и иона структуры \bar{M}, M_i .

В соответствии с уравнением зависимости $\bar{\rho}_{red} = f(\varepsilon)$ введем энергетический фактор проницаемости структуры к «чужому» иону сорта i так что величина этого фактора определится как

$$\bar{\xi}_i = \int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{i, red}^*}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (9)$$

Величина $\bar{\xi}_i$ будет зависеть не только от характеристики i -го иона, но и от вида структуры, что затрудняет описание барьерности именно структуры. Поэтому более удобно пользоваться относительными факторами проницаемости для i -го иона как величиной

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{i, red}^0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{i, red}^*}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}, \quad (10)$$

где $\bar{\rho}_i^*$ есть, в соответствии с уравнением (8), величина, определенная для i -го сорта в выбранной опорной системе «входящий ион – структура». Для уменьшения ошибки в оценке $\bar{\alpha}_i$ надо выбирать опорную систему с достаточно надежным значением параметров для «чужого иона» и иона структуры.

Исходя из уравнения (10) определим относительный фактор барьерности «чужого» иона в структуре как величину

$$\bar{\beta}_i = -(\alpha_i - 1). \quad (11)$$

Причем значение $\bar{\alpha}_i$ будет найдено из уравнения (10) с учетом, что

$F(a; b; c; x) \cong 1$, так что

$$\bar{\alpha}_i = \frac{J_0^*(\varepsilon_0)}{(0,36 + m_0)(\alpha_1 + 1)}, \quad (12)$$

где $J_0^*(\varepsilon_0) = (0,36 + m_0^*)(\alpha_1^* + 1)$ параметрами m_0^*, α_1^* для опорной системы и с параметрами m_0, α_1 для исследуемой системы.

В Таблице 1 приведены данные, полученные для величин $\bar{\rho}_{red}, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$ в зависимости от параметра $\gamma = f(\bar{M}, M_i)$ с использованием соотношений (1)-(12) для водородных ионов H^+ в наноструктурах $Zr-10\%Nb$, Zr , $Pd-39\%U$, представляющих либо чистые металлы, либо сплавы с гарантированными твердыми растворами. Из этой таблицы следует, что полученные значения указанных выше величин следовало ожидать в зависимости от характера изменения параметра γ . При возрастании параметра γ его значения пропорциональны массе иона структуры \bar{M} . Из уравнения (3) значения $\bar{\rho}_{red}$ и $\bar{\alpha}_i$ закономерно убывают, тогда как фактор барьерности $\bar{\beta}_i$ соответственно возрастает.

Таблица 1. Значения величин $\bar{\rho}_{red}, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$ в зависимости от параметра γ

№ п/п	Вид системы	γ	$\bar{\rho}_{red} \times 10^7$	$\bar{\alpha}_i$	$-\bar{\beta}_i$
1	$Zr-10\%Nb$	90,623	6,0	1,161	2,161
2	Zr	91,95	5,9	1,144	2,144
3	$Pd-39\%Mo$	100,828	5,4	1,047	2,047
4	$Pd-39\%Pt$	119,952	4,6	0,883	1,883
5	Pd	105,556	5,2	1,000	2,000
6	$Pd-39\%U$	134,3	3,9	0,789	1,789

На рис. 1 приведены графические зависимости $\bar{\rho}_{red} = f(\gamma)$, $\bar{\alpha}_i = f(\gamma)$, $\bar{\beta}_i = f(\gamma)$, полученные по данным Таблицы 1. Эти зависимости имеют огромное значение, так как позволяют получить не только динамику изменений указанных величин с изменением значения параметра γ , но и дать его оптимальное значение γ_{opt} для наибольшей водородной проницаемости системы «входной ион-структура». Найденное оптимальное значение γ_{opt} дает соответствующее значение массы иона наноструктуры $M_{i,opt} \cong 80,64$ а.е.м., что наиболее близко к массе иона циркониевой структуры $Zr-10\%Nb$.

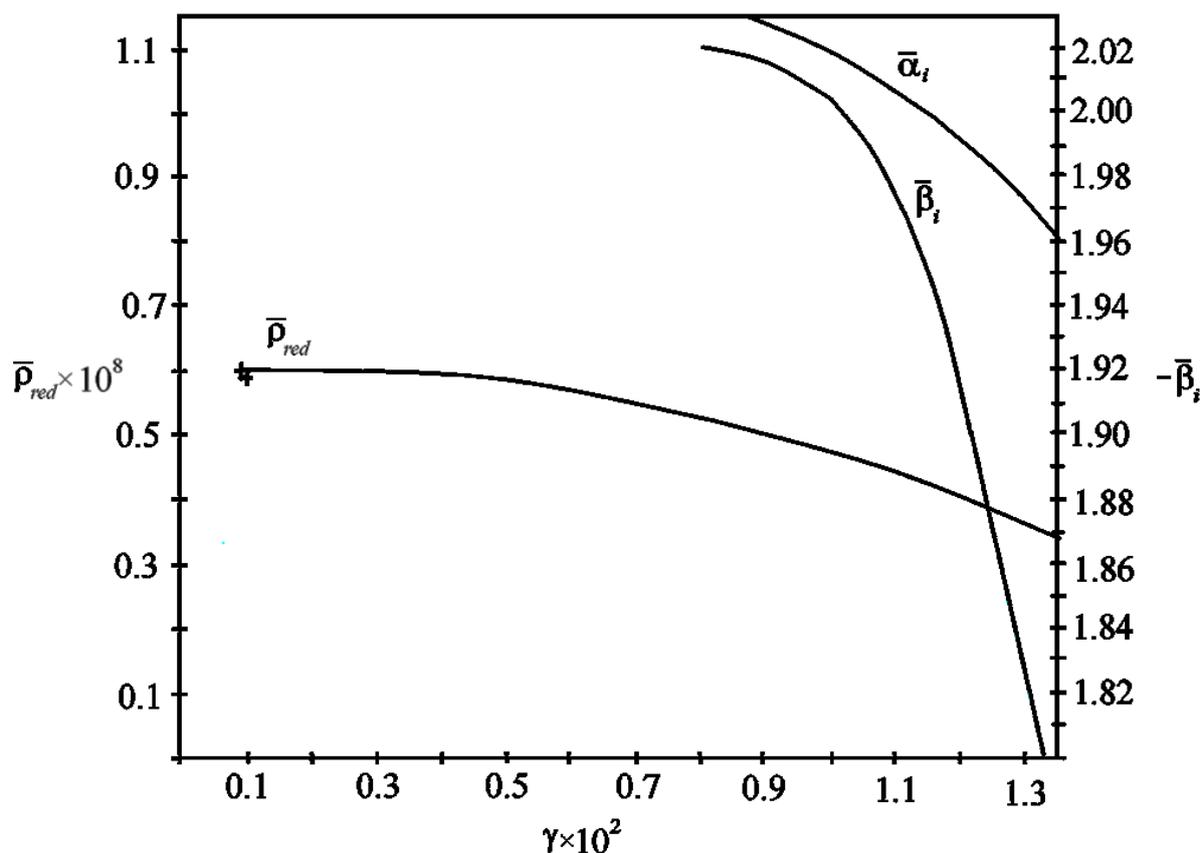


Рис. 1. Зависимости величин $\bar{\rho}_{red}, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$ от параметра γ

Полученные нами результаты не согласуются с данными [2], в соответствии с которыми определена практически одинаковая водородопроницаемость для структур с Zr и Pd .

Библиографический список:

1. Кессельман, В.С. Расчет пробегов легирующих ионов в полупроводниках / В.С. Кессельман // Физика и техника полупроводников. – 1970. – Т. 4. – С. 228.
2. Глазунов, Г.П. Кинетика и проникновения водорода в двухслойных диффузионных системах на основе циркония и палладия / Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.И. Барон, Е.Д. Волков, А.Л. Конотопский, И.М. Неклюдов, А.П. Свиначенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – Т. 91. – № 6. – С. 13-17.

УДК 621.531.91

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТЫ ФОТОКАТОДА ЭЛЕКТРОННОГО
УСТРОЙСТВА БАРЬЕРНОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ НА
МИКРОКАНАЛЬНОМ ЭЛЕМЕНТЕ ПРИ ОБМЕННОМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ ВХОДЯЩИЙ ИОН-СТРУКТУРА**

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

ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»,

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

sozaeff@mail.ru

Аннотация: Целью проведенной работы было построение корректной теории ионного переноса в наноструктурной среде и оценки на основе этой теории степени эффективности защиты фотокатода электронного устройства в терминах среднестатистического параметра длины свободного пробега положительных ионов, уменьшающих долговечность фотокатода. Впервые рассмотрено влияние обменного межйонного взаимодействия на эффект ионного переноса и получено соотношение для истинного заряда положительного иона, входящего в наноструктурную среду. Отмечается лучшее соответствие данных на основе построенной теории с литературными, обсуждена степень универсальности построенной теории при рассмотрении перемещения ионов через любую межфазную границу в приложенном постоянном электрическом поле.

Ключевые слова: *наноструктура, микроканальный элемент, фотокатод, ионное взаимодействие.*

В ранних работах [1-3] уже обсуждались вопросы использования нанопленочных покрытий на микроканальных элементах (МЭ) вакуумных электронных приборов для защиты фотокатода от положительных ионов остаточных газов, проникающих через каналы МЭ при действии ускоряющего постоянного электрического поля в промежутке фотокатод-экран. Исследования в [1,3] показали, что лучшими для этой цели могут быть пленки оксидов металлов, наиболее изученными из которых являются структуры из оксида алюминия Al_2O_3 . При этом основным механизмом задержания положительных ионов в структуре является процесс рассеяния этих ионов на ионах структуры, наиболее детально исследованный в рамках квантово-механической атомной модели Томаса-Ферми [2].

Целью настоящей работы было построение и анализ теории ионного переноса в постоянном электрическом поле в наноструктурной среде при вкладе обменного взаимодействия в системе входящий ион-структура в терминах среднего статистического параметра длины свободного пробега входящего иона.

В настоящей работе обсуждается дополнительный механизм, обусловленный обменным взаимодействием в системе входящий ион-структура в условиях перераспределения валентных электронов

взаимодействующих ионов. При этом прибавка к энергии взаимодействия в рамках модели Паулинга [4] пропорциональна сумме энергий ионизации атомов и их электронного сродства. Как результат этой прибавки будет увеличение электроотрицательности положительно заряженного иона, входящего в данную структуру и дополнительное уменьшение длины свободного пробега иона. Подобный механизм, уменьшающий положительный заряд входящего иона, ранее не рассматривался, и какие-либо сведения об этом механизме в литературе отсутствуют.

В соответствии с представлениями атомной модели Томаса-Ферми [2] имеем соотношение для безразмерной энергии иона ε , входящего в среду с ионами структурного элемента, имеющими заряд Z_1 так что

$$\varepsilon = \frac{E \lambda_{TF} M_2}{e^2 Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)}, \quad (1)$$

где λ_{TF} – постоянная экранирования Томаса-Ферми; e – заряд электрона; Z_1, M_1 – заряд и масса иона, входящего в данную структуру; Z_2, M_2 – заряд и масса в данной структуре; E – размерная энергия иона в структуре.

В отдельном случае, если входящий ион есть частично ионизированная молекула вида $A_m B_n^+$, величина \bar{M} такая что

$$\bar{M} = \frac{M_m M_n}{C_m \alpha_n + C_n \alpha_m}, \quad (2)$$

где M_m, M_n – массы атомов A, B , соответственно C_m, C_n – атомные концентрации, соответствующие относительному количеству атомов сортов A и B в молекуле $A_m B_n$, α_m, α_n – абсолютные количества атомов сортов A и B . Таким образом, наиболее вероятный заряд иона \bar{Z}_i наноструктуры в данном случае такой что

$$\bar{Z}_i = \frac{Z_m \cdot Z_n}{C_m \alpha_n + C_n \alpha_m}, \quad (3)$$

где Z_m, Z_n – заряды атомов в наноструктуре сортов A, B .

Глубина проникновения i -го иона с энергией E_{0i} в наноструктуру пропорциональна модулю вектора проекции свободного пробега иона \vec{r}_{red} на направление составляющей вектора начальной скорости и перпендикулярного к плоской границе наноструктуры так, что

$$R_{red} = c E_{0i}, \quad (4)$$

где E_{0i} – энергия входящего иона, c – некоторый коэффициент, который не зависит от величин R_{red}, E_{0i} , а зависит только от вида наноструктурной среды.

В условиях случайных значений величины R_{red} для оценки истинной глубины проникновения удобно пользоваться статистическим

усреднением величины R_{red} так, что истинное ее значение будет $\bar{R}_{red} = R_{red}^{max} / 2$, с учетом, что

$$C = R_{red}^* / \bar{E}_{0i}, \quad (5)$$

где R_{red}^* , \bar{E}_{0i} – параметры эталонной системы и исследуемой при данном значении $\varepsilon = const$ из (1). В настоящей работе в качестве эталонной системы выбрана $H^+ - Al_2O_3$ с величиной $\bar{R}_{red.H^+} = \bar{R}_{red max}$ по данным [1].

Соотношения (1) и (3) описывают процесс дрейфа иона, входящего наноструктуру по причине действующей силы электрического внешнего поля с энергией E_{0i} . Учтем дополнительный эффект обменного взаимодействия входящего иона и атомов наноструктуры следующим образом.

В рамках принятого термина обменного взаимодействия надо понимать изменение энергетического состояния входящего положительного иона в структуру в связи с переходом к нему некоторого количества валентных электронов с внешних оболочек атомов наноструктурной среды. Такой процесс должен приводить к уменьшению его заряда Z и к уменьшению силы электрического поля, действующей на ион, и далее к уменьшению величины \bar{R}_{red} для данной системы входящий ион-структура.

Опишем эффект обменного взаимодействия, обозначенный выше, с учетом соотношения (1) и нового значения входящего i -го иона Z_i^0 в связи с этим взаимодействием.

В рамках теории электроотрицательности ионов некоторой среды можно предложить формулу для электроположительности иона наноструктуры ε_p так что

$$\varepsilon_p = -(\varepsilon_n - \varepsilon_{nmin}), \quad (6)$$

где ε_n , ε_{nmin} – значения электроотрицательности ионов по шкале Паулинга [4]. Пользуясь формулой (4) можно найти истинный заряд иона Z_i^0 , входящего в наноструктурную среду с учетом обменного взаимодействия между этим ионом и ионами среды так что

$$Z_i^0 = \frac{\xi_p^*}{\xi_p} \bar{Z}_i + \bar{Z}_i = \bar{Z}_i (1 - \frac{\xi_p^*}{\xi_p}), \quad (5)$$

где \bar{Z}_i – заряд иона до вхождения в структуру; ξ_p^* – электроположительность иона в эталонной (опорной) системе входящий ион-структура.

Выбирая эталонную систему $H_1^+ - Al_2O_3$ по данным [1] получим из [4] значение $\xi_p^* \cong -1,053$ и с учетом (5) имеем

$$Z_i^0 = Z_i \left(1 - \frac{\xi_n^* - \xi_{n\min}^*}{\xi_p}\right) \quad (6)$$

При известном значении $\xi_{n\min}^* \cong 0,667$ по шкале Паулинга [4] и компьютерной обработке базы данных для ξ_p по этой шкале получим соотношение для величины Z_i^0 из (6) так что

$$Z_i^0 \cong Z_i \left(1 + \frac{1,386}{0,446N_i + 0,076}\right), \quad (7)$$

где Z_i – заряд иона элемента из таблицы Менделеева (ТМ), N_i – номер группы элемента для выбранного периода в ТМ.

При использовании уравнения (7) предполагается усредненная периодичность изменения функции $Z_i(N_i)$ при изменении номера группы элемента в ТМ так, что $Z_i^0 = \bar{Z}_i^0$.

Из уравнения (7) получим при $N_i \rightarrow N_{i\min}$ значение величины $\bar{Z}_i^0 \rightarrow \bar{Z}_{i\max}^0$, а при $N_i \rightarrow N_{i\max}$ соответственно $\bar{Z}_i^0 \rightarrow \bar{Z}_{i\min}^0$, что подтверждает правильный выбор исходного соотношения (4) для электроположительности ξ_p входящего иона.

На рис. 1 приведена полученная нами графическая зависимость функции $\bar{Z}_i^0 = \bar{Z}_i^0(N_i)$, из которой следует, что по мере роста числа электронов на валентной оболочке иона наноструктурной среды истинный положительный заряд \bar{Z}_i^0 входящего иона уменьшается.

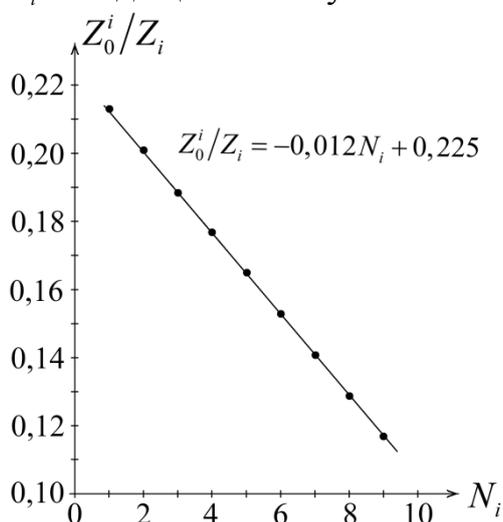


Рис. 1. Зависимость величины отношения Z_i^0/Z_i от параметра N_i для i -го иона в системе входящий ион-структура. ● – точки полученные по формуле (7)

Это должно привести к уменьшению параметра длины свободного пробега \bar{R}_{red} в данной структуре.

На рис. 2 приведены точки зависимости полученной функции $\bar{R}_{red}(E_0)$

для систем $H_1^+ - Al_2O_3$, $O^+ - Al_2O_3$, $CO_2^+ - Al_2O_3$ с учетом или в отсутствие механизма обменного взаимодействия на фоне известных зависимостей $\bar{R}_{red}^{lit}(E_0)$ по данным [1]. Из рис. 2 видно, что средняя длина свободного пробега для всех ионов, входящих в наноструктуру, уменьшается при обменном механизме взаимодействий.

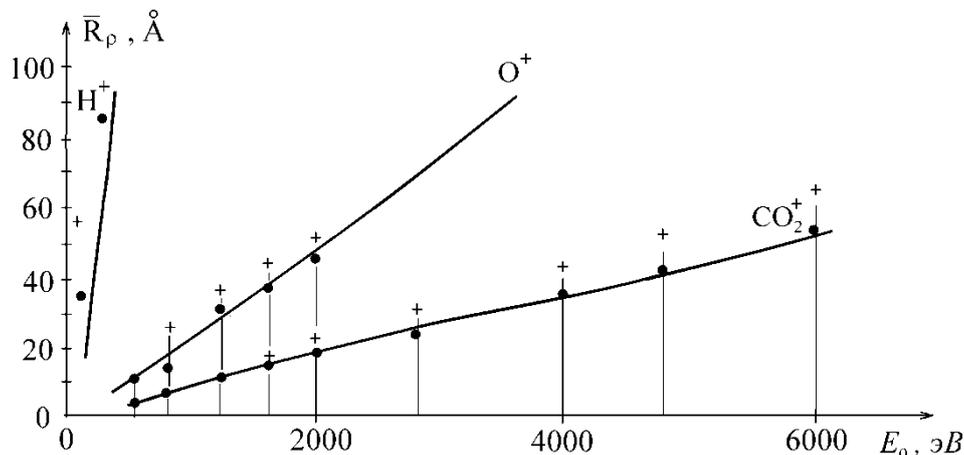


Рис. 2. Сравнение зависимости $\bar{R}_{red} = f(E_0)$ для системы входящий ион-наноструктура Al_2O_3 по данным настоящей работы и данным [1]: + – без учета обменного взаимодействия; • – с учетом обменного взаимодействия.

Интересно отметить, что полученные при этом величины \bar{R}_{red}^{lit} лучше согласуются с литературными величинами, что свидетельствует о достаточной корректности предлагаемой выше теории переноса в условиях действия механизма обменного взаимодействия ионов. Надо полагать, что это имеет место, когда происходит процесс перехода положительных ионов через межфазную границу двух сред под действием приложенного электрического поля.

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. **Lindhard, J.** Range Concepts and Heavy Ion Ranges / J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott // Kongelige Danske Videnskabernes Selskab. Ser. Matematisk-fysiske meddelelser. – 1963. – Bd 33. – №14. – P. 1-42.
3. **Гринюк, В.Н.** К методике оценки толщины нанопленок Al_2O_3 при прямом простреле их электронами энергий 0,6–1,4 КэВ / В.Н. Гринюк, П.К. Коротков, В.А. Созаев // Тринадцатый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ОДРО-13)»: Труды симпозиума, Ростов-на-Дону – пос. Лоо (16-21 сентября 2010). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010 – С. 193-195.
4. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1963. – 695 с.

УДК 574:539.1.04

**ЭНДОЭДРИЧЕСКИЕ РАДОН-222 СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
БАКМИНСТЕРФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{80} В КАЧЕСТВЕ
НАНОРОБОТОВ-ИСТРЕБИТЕЛЕЙ ОПУХОЛЕВЫХ
НОВООБРАЗОВАНИЙ**

Е.А. Дикусар

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
220072, Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 13
dikusar@ifoch.bas-net.by*

Аннотация: Альтернативным методом лечения опухолевых заболеваний – бинарной нейтрон-захватной терапии – может служить использование радиоактивных изотопов, заключенных внутри бакминстерфуллереновых кластеров.

Ключевые слова: радионуклиды, бакминстерфуллерены, онкология, нейтрон-захватная терапия, нанороботы-истребители опухолевых клеток, радон, производные L-фенилаланина.

В последние десятилетия в онкологию успешно внедряется новая технология лечения опухолевых заболеваний – нейтрон-захватная терапия [1]. Эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и является бинарной, использующей тропные к опухолям препараты, содержащие нуклиды (B^{10} , Cd^{113} , Gd^{157} и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное α -излучение, губительное для целевых опухолевых клеток-мишеней и достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей. Ранее мы уже сообщали о перспективах разработки B^{10} - и Gd^{157} -содержащих агентов для нейтрон-захватной терапии [2-5].

Существенным недостатком бор-, гадолиний- и кадмийсодержащих препаратов для их широкого применения в нейтрон-захватной терапии является довольно высокая общая токсичность этих соединений и их недостаточная устойчивость к длительному воздействию биологических сред. Кроме того, нейтрон-захватная терапия предполагает использование очень сложных, дорогостоящих и не безопасных в обращении установок для генерации узконаправленных пучков тепловых нейтронов [6].

Возможности создания нанороботов-истребителей опухолевых новообразований на основе других радионуклидов на данный момент изучены еще недостаточно [7]. Хотя ряд радиоактивных изотопов уже находят применение в медицине, в частности, коллоидный Y^{90} с периодом полураспада, равным 62 часам, избирательно накапливается в костной ткани, и применяется для лечения лейкоемий и полицитемий и некоторых болезней печени и селезенки; Zr^{95} с периодом полураспада, равным 63 дням, применяется в тех же случаях, как и радиоактивный иттрий, но с меньшим терапевтическим эффектом; Fe^{59} с периодом полураспада,

равным 45,5 дня, применяется для метки эритроцитов (последние используются для изучения поведения эритроцитов при переливании крови), можно при помощи радиоактивного железа также проследить, как синтезируется в организме гемоглобин и с какой скоростью он образуется; радиоактивный тулий – Tm^{170} с периодом полураспада, равным 127 дням, применяется для гаммографии (снимка челюсти, кисти рук, зуба и т. д.); Eu^{155} с периодом полураспада, равным 2 годам, используется для гаммографии. Тем не менее, возможности производства подобных противоопухолевых препаратов с использованием Rn^{222} (1), заключенного внутрь фуллереновых кластеров, ранее не рассматривались. Вследствие этого их изучение представляет существенный теоретический и практический интерес.

Впервые сведения об эндоэдрических бакминсерфуллереновых нанокластерах, содержащих супрамолекулярные объекты включения, появились еще в 1985 году – сразу после открытия самих бакминсерфуллеренов. Содержание этих соединений в синтезированной саже, полученной действием электродугового разряда с использованием графитовых электродов в присутствии эндоэдрического компонента включения, обычно не превышало 1–2%, и для получения их в индивидуальном состоянии применяли высокоэффективную препаративную жидкостную хроматографию [8].

Радон Rn^{222} (1) широко распространен в природе, а его добыча технически легко осуществима [9–13]. При распаде Rn^{222} (1) происходит испускание α -частиц с энергией 6,29 МэВ и γ -квантов с энергией 510 КэВ (выход последних крайне незначителен и не превышает 0,07%). При этом пробег α -частиц в воздухе составляет около $4,5 \cdot 10^{-6}$ см, а в мягких биологических тканях – около 50 мкм, полная ионизация на всем пути ее пробега составляет $1,6 \cdot 10^5$ пар ионов [14], что вполне достаточно для полного уничтожения опухолевых новообразований без повреждения прилегающих здоровых тканей и органов [1, 6].

Природный радон в виде радоновых ванн, широко используется в медицине и бальнеологии для наружного применения [10].

Период полураспада Rn^{222} (1) составляет 3,823 дня, константа распада $\lambda = 2,0974 \cdot 10^{-6} c$, среднее время жизни $\tau = 0,477 \cdot 10^6 c$ (5,52 дня). Радон Rn^{222} (1) входит в радиоактивный ряд урана U^{238} и при своем естественном распаде образует ряд короткоживущих, преимущественно α -излучающих радионуклидов (Po^{218} , Pb^{210} , Po^{210}), распад которых завершается образованием стабильного нуклида Pb^{216} [9, 14–21].

Можно предположить, что отдача дочерних ядер (Po^{218} , Pb^{210} , Po^{210} и Pb^{216}) после испускания α -частиц будет недостаточной для их выхода из

бакминстерфуллереновой клетки [19, 21], и это позволит удалять отработанные нуклиды из организма в виде их эндоэдрических бакминсерфуллереновых нанокластеров (см. рис. 1).

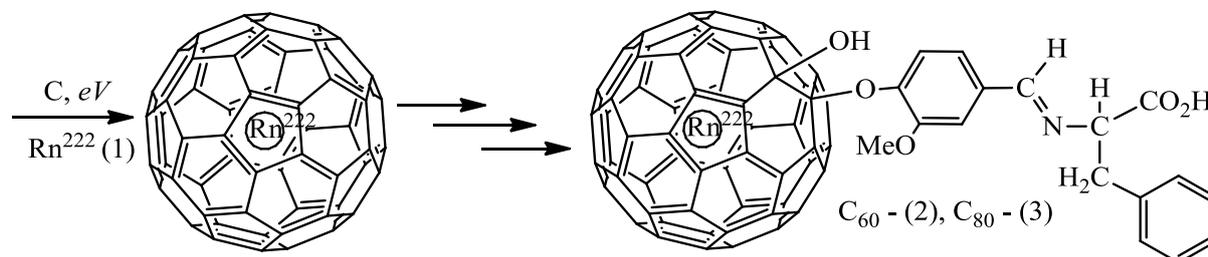


Рис. 1. Схематичное изображение процесса удаления отработанных нуклидов из организма

В качестве производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} , ковалентно связанных с тропными к опухолевым клеткам экзозаместителями (2, 3), могут выступать производные аминокислоты фенилаланина (L - α -амино- β -фенилпропионовой кислоты), присоединенные к бакминстерфуллереновому фрагменту с помощью азометинового ванилинового линкера [22-26]. Из литературных источников известно, что L -фенилаланин участвует в метаболизме опухолевых клеток и накапливается при росте злокачественных новообразований [1, 27-29]. Синтез хиральных ванилиновых производных L -фенилаланина был детально изучен нами и представлен в работе [30].

Методы химической модификации бакминстерфуллеренов достаточно хорошо разработаны и позволяют целенаправленно получать их производные с заранее заданной аутентичной структурой [31-35].

Так как период полураспада Rn^{222} составляет всего 3,823 дня, а среднее время жизни – 5,52 дня, необходимо разработать такую экспресс-технологию получения эндоэдрических радонсодержащих соединений (2, 3), которая позволит их использовать в терапии онкологических заболеваний до наступления естественной дезактивации.

Библиографический список:

1. **Hosmane, N.S.** Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment / N.S. Hosmane, J.A. Maquire, Y. Zhu. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. – 300 p.
2. **Дикусар, Е.А.** Квантовохимическое моделирование эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов $Gd@C_{60}(CHR)_2$ и $Gd@C_{80}(CHR)_2$ / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, А.А. Юдин // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 46. – № 4. – С. 208-211.

3. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химическое моделирование процесса образования цвиттер-ионов у эндоэдрических производных бакминстерфуллеренов $1,2-(\text{NH}_3)@\text{C}_{180}(\text{HR})$, $1,2-(\text{NH}_3)@\text{C}_{240}(\text{HR})$ и $1,2-(\text{NH}_3)@\text{C}_{540}(\text{HR})$ / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2011. – С. 56-61.
4. **Дикусар, Е.А.** Квантово-химические расчеты структур металлофуллеренов / Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Институт химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева, К.Н. Гусак. – Минск: Беларус. навука, 2011. – С. 133-140.
5. **Dikusar, E.** Quantum Chemical Simulation of the Structure of Carborane and Endohedral Buckminsterfullerene Derivatives / E. Dikusar, V. Zelenkovski, V. Potkin, D. Rudakov, A. Puskarchuk, A. Soldatov // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2011. V. 14. – № 4. – P. 356-362.
6. **Котенко, К.В.** Перспективы использования бинарных технологий в медицине / К.В. Котенко, В.Ю. Соловьев, А.Ю. Бушманов, В.А. Перминова // Медицинская радиобиология и радиационная безопасность. – 2012. – Т. 57. – № 3. – С. 66-67.
7. **Kumar, C.S.S.** Nanomaterials for Cancer Therapy / C.S.S. Kumar. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 145 p.
8. **Zhdanok, S.A.** The Properties of Metal-Fullerene Materials / S.A. Zhdanok, E.M. Shpilevsky, M.E. Shpilevsky, L.V. Baran // XI International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2009)»: Conference book, Yalta, Crimea, Ukraine (August, 25-31, 2009). – Kiev: ANEU, 2009. – P. 432-435.
9. **Батраков, Г.Ф.** Радиоактивные изотопы в атмосфере и океане / Г.Ф. Батраков. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2012. – 378 с.
10. **Гудзенко, В.В.** Изотопы радия и радона в природных водах / В.В. Гудзенко, В.Т. Дубинчук. – М.: Наука, 1987. – 157 с.
11. **Дрожжин, В.М.** Природные источники радона / В.М. Дрожжин, Д.С. Николаев, С.Ф. Лазарев, Е.И. Ефимова, Г.Н. Нечай // Радиохимия. – 1966. – № 4. – С. 442-449.
12. **Сердюкова, А.С.** Изотопы радона в природе / А.С. Сердюкова, Ю.Т. Капитанов. – М.: Атомиздат, 1975. – 295 с.
13. **Синьков, С.И.** Поведение короткоживущих продуктов распада радона в приводной атмосфере: дисс...канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 10.10.90: утв. 16.05.91 / Синьков Сергей Иванович. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1990. – 173 с.
14. **Перлман, И.** Альфа-радиоактивность / И. Перлман, Д. Расмуссен. – М.: Наука, 1959. – 420 с.
15. **Моисеев, А.А.** Краткий справочник по радиационной защите и дозиметрии / А.А. Моисеев, В.И. Иванов. – М.: Атомиздат, 1964. – 182 с.
16. **Старик, И.Е.** Основы радиохимии / И.Е. Старик. – Л.: Наука, 1969. – 647 с.
17. **Гольданский, В.И.** Превращения атомных ядер / В.И. Гольданский, Е.М. Лейкин. – М.: Атомиздат, 1958. – 480 с.
18. **Горшков, Г.В.** Проникающее излучение радиоактивных источников / Г.В. Горшков. – Л.: Наука, 1967. – 352 с.
19. **Джелепов, Б.С.** Схемы распада радиоактивных ядер / Б.С. Джелепов, Л.К. Пекар. – М.: Наука, 1966. – 749 с.
20. **Сапожников, Ю.А.** Радиоактивность окружающей среды / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.

21. **Селинов, И.П.** Изотопы / И.П. Селинов. – М.: Наука, 1970. – 624 с.
22. **Дикусар, Е.А.** Азотетины на основе ванилина и ванилаля / Е.А. Дикусар, Н.Г. Козлов, Р.Т. Тлегенов, К.У. Утениязов. – Нукус: Каракалпакстан, 2007. – 207 с.
23. **Дикусар, Е.А.** Азотсодержащие синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность / Е.А. Дикусар, Н.Г. Козлов, В.И. Поткин, Р.Т. Тлегенов. – В 2-х книгах. – Кн. 2. Нукус: «Билим», 2010. – 226 с. – ISBN 978-9943-352-20-9.
24. **Дикусар, Е.А.** Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность / Е.А. Дикусар, Н.Г. Козлов, В.И. Поткин, А.П. Ювченко, Р.Т. Тлегенов. – Минск: Право и экономика, 2011. – 446 с.
25. **Дикусар, Е.А.** Бензальдегиды ванилинового ряда: синтез производных, применение и биологическая активность / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, Н.Г. Козлов. – Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. – 612 с.
26. **Дикусар, Е.А.** Функционально-замещенные производные ванилина / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, Н.Г. Козлов, Р.Т. Тлегенов. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. – 2011, № 4. – С. 105-120.
27. **Кочетков, Н.К.** Химия природных соединений / Н.К. Кочетков, И.В. Торгов, М.М. Ботвинник. – М.: Мир, 1961. – 460 с.
28. **Штрауб, Ф.Б.** Биохимия / Ф.Б. Штрауб. – Будапешт: РИАЛ, 1963. – 650 с.
29. **Майстер, М.** Биохимия аминокислот / М. Майстер. – М.: Наука, 1961. – 580 с.
30. **Дикусар, Е.А.** Синтез хиральных азотетинов на основе гидрохлорида метилового эфира *L*-3-фенилаланина и замещенных бензальдегидов ванилинового ряда / Е.А. Дикусар // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47. – № 2. – С. 213-216.
31. **Hirsch, A.** Fullerenes: Chemistry and Reactions / A. Hirsch, M. Brettreich. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 360 p.
32. **Guldi, D.M.** Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties / D.M. Guldi, N. Martin. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. – 664 p.
33. **Kadish, K.M.** Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology / K.M. Kadish, R.S. Ruoff. – New-York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. – 968 p.
34. **Djordjevic, A.** Catalytic Preparation and Characterization of $C_{60}Br_{24}$ / A. Djordjevic, M. Vojinovic-Miloradov, N. Petranovic, A. Devecerski, D. Lazar, B. Ribar // Fullerene Science and Technology. – 1998. V. 6. – №. 4. – P. 689-654.
35. **Титце, Л.** Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М.: Мир, 1999. – С. 437-438.

УДК 539.22.26

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В НАНОКРИСТАЛЛЕ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА

Е.А. Дудник, М.С. Скоробогатов

Рубцовский индустриальный институт

Филиал ФГБОУ ВПО Алтайского государственного технического университета

им. И.И. Ползунова, 658207, Рубцовск, ул. Тракторная, 2/6

evgdudnik@yandex.ru

Аннотация: Моделирование процесса интенсивной пластической деформации направлено на выявление механизмов структурных переходов в нанокристалле на основе интерметаллида Ni_3Al . Для анализа структуры использованы симплексы Вороного-Делоне, которые позволяют проследить динамику формирования упорядоченных областей в процессе деформирования.

Ключевые слова: нанокристалл, интенсивная пластическая деформация.

1. Введение

Автоматизация управления производством и технологическими процессами невозможна без развития теоретической основы, экспериментальных методов, знаний и навыков в предметной области. Исследование атомных механизмов интенсивной пластической деформации представляет собой сложный, многофакторный процесс, ввиду разнообразия их проявления и сверхчувствительности к внутренним и внешним факторам. Большое количество ученых занимается исследованиями закономерностей влияния интенсивной пластической деформации на прочностные свойства материалов [1-3]. В развитии новых технологий создания материалов с оптимальными свойствами отводится важная роль отводится изучению структурных механизмов в кристаллах, все большую популярность получают методы имитационного моделирования физических процессов [4-5]. Изучение процессов структурной трансформации на атомном уровне, вплоть до наблюдения движения каждого атома методом компьютерного моделирования, является актуальным. С использованием разбиения Вороного-Делоне можно наиболее полно и точно отследить особенности эволюции структуры нанокристалла. Использование геометрических идей Вороного и Делоне для анализа структуры атомарной системы содержит структурную информацию о взаимоположении частиц и характеризует локальный порядок в системе [6-7].

Целью работы является выявление методом разбиения Вороного-Делоне атомных механизмов структурных переходов в процессе интенсивной пластической деформации, приводящей к скачкообразному

изменению прочностных свойств в нанокристалле на основе модельного сплава Ni_3Al . Методом молекулярной динамики исследованы особенности образования доменных упорядоченных структур в нанокластере при внешнем воздействии, изучено поведение атомов путем анализа равновесного состояния нанокристалла после деформации, а также выявлены атомные механизмы структурной перестройки. Задача моделирования является достаточно актуальной, так как не ясны условия появления механизмов структурных переходов, и невозможно точно предсказать конечное состояние и свойства кристалла под воздействием деформации.

2. Методика проведения компьютерного эксперимента

Объектом исследования является нанокристалл на основе Ni_3Al . Атомы находятся в узлах трехмерной кубической гранецентрированной кристаллической решетки ($24 \times 24 \times 24$ атомов). В качестве граничных условий задаются координаты и скорости атомов. В начальный момент времени: начальные положения атомов определены узлами кристаллической решетки, начальные скорости атомов полагаются равными нулю. Краевые условия представляют собой матрицу в виде куба, соединенную с фильерой (усеченной четырехугольной пирамидой в нижней части). Принципиальная схема метода интенсивной пластической деформации (ИПД) представлена на рис. 1.

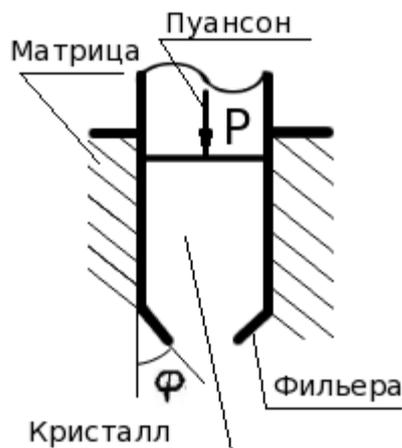


Рис. 1. Принципиальная схема метода интенсивной пластической деформации

Пуансон оказывает непосредственное давление на обрабатываемый нанокристалл, при прохождении через фильеру, формирующую часть установки, происходит выдавливание кристалла через отверстие. Таким образом активизируются механизмы интенсивной пластической деформации, и затем происходит преобразование структуры кристалла в

конечное равновесное состояние, характеризующееся минимумом энергии системы. При моделировании процесса деформации использовались следующие характеристики: угол сужения фильеры (11°), скорость пуансона (2 \AA/пс).

Предварительным этапом работы является расчет разбиения Вороного-Делоне изучаемой системы, которое дает необходимую информацию для дальнейшего структурного анализа. Разбиение Вороного-Делоне изучаемой системы строится с помощью гибридного рекурсивно-инкрементного алгоритма [8]. Выделяем из общей массы симплексов два вида: тетраэдры и квартоктаэдры. Для принадлежности к тетраэдрам вводится характеристика тетраэдричности:

$$T = \sum (e_i - e_j)^2 / 15 \langle e \rangle^2. \quad (1)$$

Здесь e_i и e_j – длины i -го и j -го ребер; e – средняя длина ребра данного симплекса. Число 15, используемое для нормировки, есть количество возможных пар ребер симплекса. Для совершенного тетраэдра величина T равна нулю. Малое значение меры однозначно указывает на то, что данный симплекс близок по форме к совершенному тетраэдру. Для однозначного выделения квартоктаэдров мы используем специальную меру Q – квартоктаэдричность [7]:

$$Q = \left(\sum_{\substack{i < j \\ j \neq m}} (e_i - e_j)^2 + \sum_{i \neq m} (e_i - e_m)^2 / \sqrt{2} \right) / 15 \langle e \rangle^2. \quad (2)$$

Эта мера аналогична мере T , только теперь при расчете дисперсии длин ребер учитывается, что одно ребро в 2 раза длиннее остальных. Для расчета Q сначала находится самое длинное ребро симплекса – m , и затем производится расчет по формуле (2). Для квартоктаэдра, близкого к совершенному, значение меры стремится к нулю, и, наоборот, малое значение Q указывает, что форма симплекса близка к совершенному квартоктаэдру. Анализ взаиморасположения групп данных симплексов позволяет судить о динамике структурных изменений и выявить атомные механизмы образования упорядоченных областей.

3. Обсуждение результатов

Изменение структуры кристалла под воздействием пластической деформации применяется в большинстве упрочняющих технологий обработки конструкционных материалов и сплавов. В ходе компьютерного эксперимента на основе геометрического анализа структуры были выявлены атомные механизмы образования упорядоченных областей (доменов), сформировавшиеся под действием интенсивной пластической

деформации, которые являются упрочняющей основой материала и служат причиной повышения твердости нанокристалла на основе Ni_3Al .

Построение области пространства с использованием характеристик симплексов Вороного – Делоне (1) и (2) позволило исследовать особенности строения некристаллической фазы. В течение 140 пс модельный нанокластер подвергался интенсивной пластической деформации, затем был проведен анализ структурных особенностей на 115 и 121 пс. Динамика образования нанокластеров отражена на рис. 2.

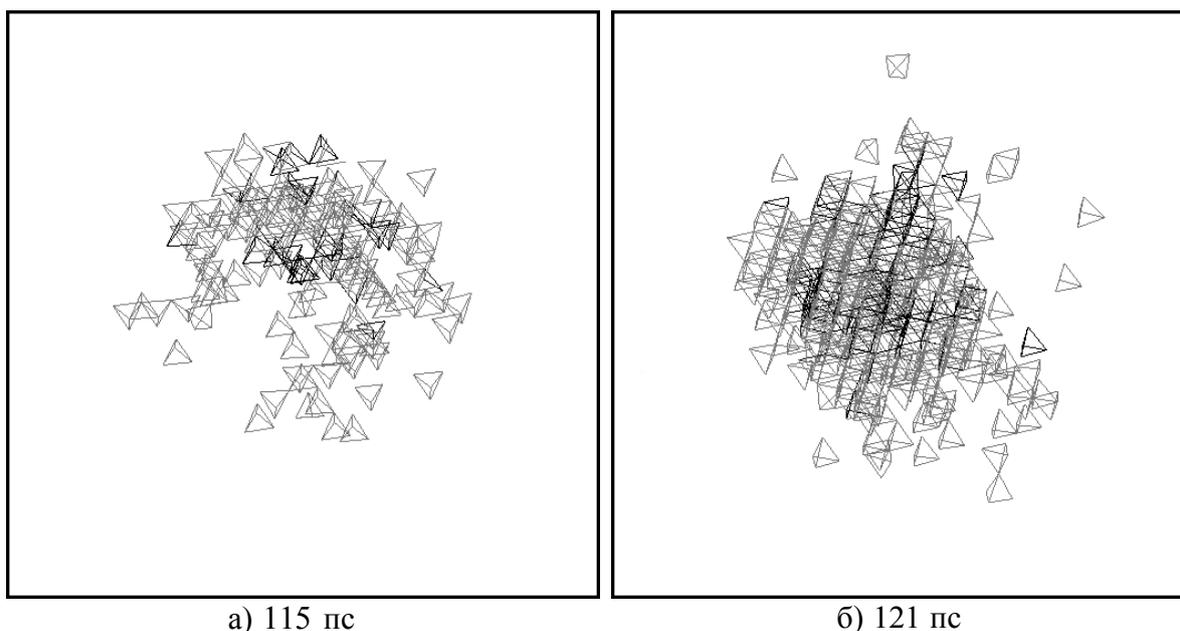


Рис. 2. Динамика образования симплексов Вороного-Делоне в нанокластере. Темным цветом показаны тетраэдры, светлым – квартоктаэдры

Как видно из рисунка, процесс образования упорядоченной области, состоящей из различного вида симплексов: тетраэдров и квартоктаэдров. Также отметим, что в процессе деформации наблюдается увеличение количества симплексов в группе и расширение упорядоченной области симплексов.

В процессе эксперимента получены зависимости тетраэдричной и квартоктаэдричной фазы от времени в течение 140 пс при интенсивной пластической деформации (рис. 3). Как видно из рисунка, основную массовую долю «хороших» симплексов, близких к совершенным, составляют квартоктаэдры, хотя в начальный момент времени их количество было близко к нулю. Получены качественные зависимости от времени объема тетраэдричной и квартоктаэдричной фаз. Наблюдалось увеличение доли квартоктаэдров и уменьшения доли тетраэдров с течением времени компьютерного эксперимента в нанокластере. Тетраэдричная фаза постепенно уменьшается с течением времени, квартоктаэдричная же,

напротив, стремительно возрастает. К окончанию эксперимента тетраэдричная фаза наблюдается лишь на границе нанокластеров. Можно сделать вывод о стремлении системы к образованию упорядоченного кластера в форме квартоктаэдров после деформации.

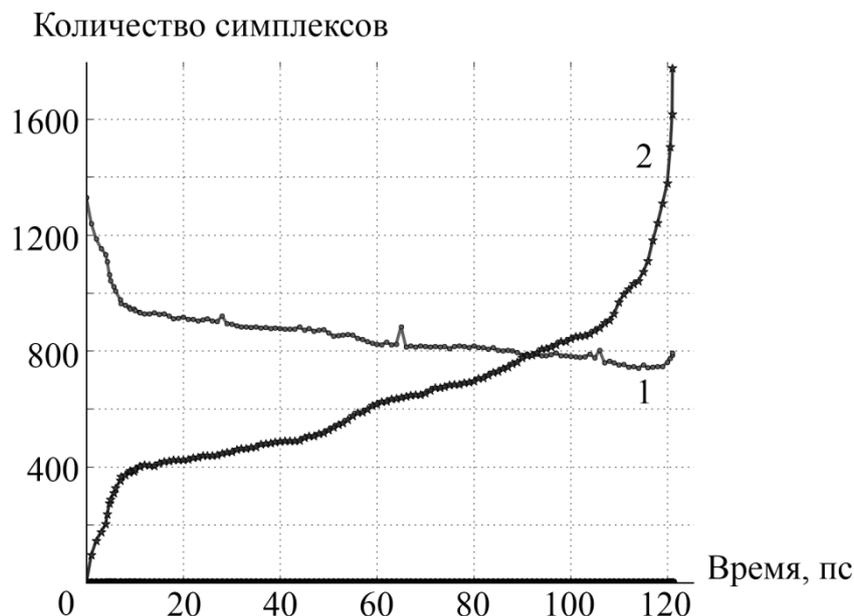


Рис. 3. Зависимость количества симплексов от времени компьютерного эксперимента. Обозначения: 1 - тетраэдры, 2 - квартоктаэдры

4. Особенности программной реализации

Межатомное взаимодействие задавалось с помощью многочастичного потенциала Клери-Розатто [9], который определяется потенциальной функцией парного взаимодействия Борна-Маера и функцией учета электронной плотности атома:

$$U_{TB} = U_R + U_B,$$

$$U_R = \sum_{i=1}^n \eta_i A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_i}{r_0} - 1 \right) \right], U_B = - \sqrt{\sum_{i=1}^m \eta_i \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_i}{r_0} - 1 \right) \right]},$$

где r_0 — равновесное расстояние до соседей первой координационной сферы, η_i — число атомов в i -координационной сфере, $A_{\alpha\beta}, \xi_{\alpha\beta}, p_{\alpha\beta}, q_{\alpha\beta}$ — параметры потенциала, $r_i = k_i a$ — радиус i -координационной сферы, a — параметр решетки, $k_i = \sqrt{i/2}$ — масштабирующий коэффициент, n, m — число учитываемых координационных сфер для парного и многочастичного вкладов.

Траектории движения атомов были описаны уравнением движения Ньютона, частные решения получены конечно-разностным методом прогноза и коррекции четвертого порядка точности, ошибка вычисления

составляет $O(h^5)$. Для ускорения вычисления модельный нанокристал разбивался на кластеры, со сторонами не превышающими 3-х межатомных расстояний, что позволяет существенно ускорить перебор ближайших соседей при расчете взаимодействия атома с его окружением. В зависимости от размера кластера и кристалла, ускорение эксперимента составило до 4-х порядков.

Параллельное вычисление реализовано с помощью *OpenMP* – открытый стандарт для распараллеливания программ на языках *Cu*, *Cu++* и Фортран. Параллельные вычисления в *OpenMP* с помощью многопоточности. Предполагается, что потоки выполняются параллельно на машине с несколькими процессорами, стоит отметить, что *OpenMP* автоматически настраивается под аппаратное обеспечение.

Для визуализации динамических процессов в базу данных *SQLite* сохранялись необходимые расчетные данные эксперимента. Процесс моделирования атомарной системы продолжителен по времени, поэтому идея сохранения параметров экспериментов, таких как координаты атомов, позволить провести детальный анализ структурных механизмов процесса интенсивной пластической деформации. К тому же доступ к данным эксперимента можно без труда получить из других программ, например для анализа или построения графиков зависимости важных характеристик, которые не были предусмотрены разработчиками.

5. Выводы

Проведено моделирование процесса интенсивной пластической деформации, проведен анализ динамики структуры нанокристалла. Установлена зависимость тетраэдричной и квартоктаэдричной фазы от времени. В начальный момент времени структура нанокристалла соответствовала тетраэдричной фазе, затем, под воздействием интенсивной пластической деформации в структуре начинает преобладать квартоктаэдричная фаза. После проведения эксперимента, нанокристалл упрочняется за счет перестройки атомов в более плотную структуру с образованием квартоктаэдричной фазы.

В программе реализована возможность исследования динамики развития структурного перехода, который влияет на изменение прочностных свойств нанокристалла.

Библиографический список:

1. **Валиев, Р.З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
2. **Андреевский, Р.А.** Прочность наноструктур / Р.А. Андреевский, А.М. Глезер //

Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – № 4. – С. 337-358.

3. **Поздняков, В.А.** Физическое материаловедение наноструктурных материалов / В.А. Поздняков. – М.: МГИУ, 2007. – 424 с.

4. **Перевезенцев, В.И.** Фрагментация при пластической деформации металлов: учеб. пособие / В.И. Перевезенцев, Г.Ф. Сарафанов. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 127 с.

5. **Панин, А.В.** Особенности локализации и стадийности пластической деформации субмикроструктурного армко-железа с полосовой фрагментированной субструктурой / А.В. Панин, А.А. Сон, Ю.Ф. Иванов, В.И. Копылов // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № 3. – С. 13-16.

6. **Медведев, Н.Н.** Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.

7. **Медведев, Н.Н.** Гомогенная кристаллизация Леннард-Джонсовской жидкости. Структурный анализ с помощью симплексов Делоне / А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47. – № 2. – С. 273-282.

8. **Скворцов, А.В.** Триангуляция Делоне и её применение / А.В. Скворцов. – Томск: Изд-во Томского университета, 2002. – 128 с.

9. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato. Physical Review B. – 1993. – V. 48. – №. 1. – P. 22-33.

УДК 532.5.538:541.14

СМАЧИВАНИЕ РАСПЛАВАМИ ОЛОВО-СТРОНЦИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ ДО И ПОСЛЕ ФОТОННОГО ОТЖИГА

К.М. Елекоева¹, А.З. Кашежев², А.Р. Манукянц¹, М.Х. Понежев², А.Д. Прохоренко¹,
В.А. Созаев^{1,2}

¹ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский горно-металлургический институт,
362021, Владикавказ, Россия

²ФГБОУ ВПО Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 360004, Нальчик, Россия
sozaevv@kbsu.ru

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования политерм углов смачивания расплавами системы олово-стронций алюминиевых пленок на кремнии, подверженных фотонному отжигу различной продолжительности. Показано, что фотонный отжиг подложек приводит к снижению углов смачивания.

Ключевые слова: смачивание, политермы углов смачивания, расплавы олово-стронций, алюминиевые пленки, фотонный отжиг.

В работе [1] было показано, что скорость растекания некоторых жидкостей на *Ge*, *Si*, *Ti*, *Sb* на свету больше, чем в темноте. Этот фотокапиллярный эффект объясняется возникновением электронно-дырочных пар, при чем дырки движутся к поверхности, а электроны – вглубь полупроводника, что приводит к изменению поверхностной энергии.

В работе [2] был предложен способ модификации поверхности пленок под действием фотонного отжига, приводящего к увеличению адгезии тонких пленок *Al* и *Ag* толщиной от 7 до 50 нм на подложках из *SiO₂* и *Si*.

В работе [3] с помощью кварцевых галогенных ламп проводилось облучение (фотонный отжиг) длительностью 0,6–1,8 с пленок алюминия (с добавкой 2–2,5 мас % *Si*), нанесенных на монологированный кремний ориентации (111). При отжиге длительностью 1,2 с происходило уменьшение переходного сопротивления пленка-подложка с $70 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

В настоящей работе поверхность алюминиевой пленки на кремнии марки КЭС ориентации (111) подвергается фотонному отжигу различной продолжительности на установке «Волна» с целью снижения угла смачивания модифицированных таким образом подложек жидкими металлическими фазами.

После установления зависимости относительного поверхностного сопротивления пленок алюминия на кремнии от продолжительности фотонного отжига, на образцах, где наблюдался минимум поверхностного

сопротивления, изучалась температурная зависимость углов смачивания. При этом было обнаружено снижение углов смачивания, обусловленное тем, что после фотонного отжига поверхность пленок становилась менее шероховатой, о чем свидетельствовали сканы пленок *Al* на *Si* до и после отжига в течение 3 с, полученные при помощи атомно-силового микроскопа Solver-47.

Сплавы системы *Sn–Sr* готовились сплавлением *Sn* чистотой 99,9999 мас. % и *Sr* чистотой 99,95 мас. % в стеклянных ампулах в атмосфере гелия в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины (г. Харьков). Слитки твердых растворов и образцы из них до проведения опытов хранились в вакуумном масле марки ВМ–1.

Измерения краевого угла смачивания проводились на оригинальной установке с использованием метода лежащей капли. Капля сплава *Sn–Sr* подавалась на подложку размерами 1×1 см, затем рабочая камера закрывалась и откачивалась до давления 0,01 Па в течение 40 минут. Далее в камеру напускался гелий и производилась фиксация профиля капли при помощи цифрового фотоаппарата, изображение с которого далее передавалось на компьютер и обрабатывалось в среде CorelDraw. Выдержка капли при заданной температуре составляла 5 минут, интервал между последовательными снимками составлял 10 минут.

Угол смачивания определялся по «левой» и «правой» половинам капли с точностью до 1° и усреднялся до ближайшего целого значения.

На рис. 1 приведены политермы углов смачивания поверхностей подложек расплавами *Sn–0,106 ат. % Sr*. Смачивание подложек не имело места при временах отжига 0, 2, 6, 8 с. При продолжительности фотонного отжига в 4 с углы смачивания наименьшие. Более того, при температуре 850К происходит резкое падение угла смачивания от 135° до 24° (отмечено стрелочкой). Это явление не наблюдалось при смачивании подложек чистым оловом.

При смачивании вследствие взаимодействия расплава *Sn–Sr* с алюминиевой подложкой наблюдалось образование фаз со сложной фрактальной структурой. Из рис. 2, на котором приводится снимок поверхности образца со смачиванием, протравленного в растворе соляной кислоты в течение 60 с, видно, что размеры фаз колеблются в микрометровом диапазоне и среднее значение составляет около 200×200 мкм.

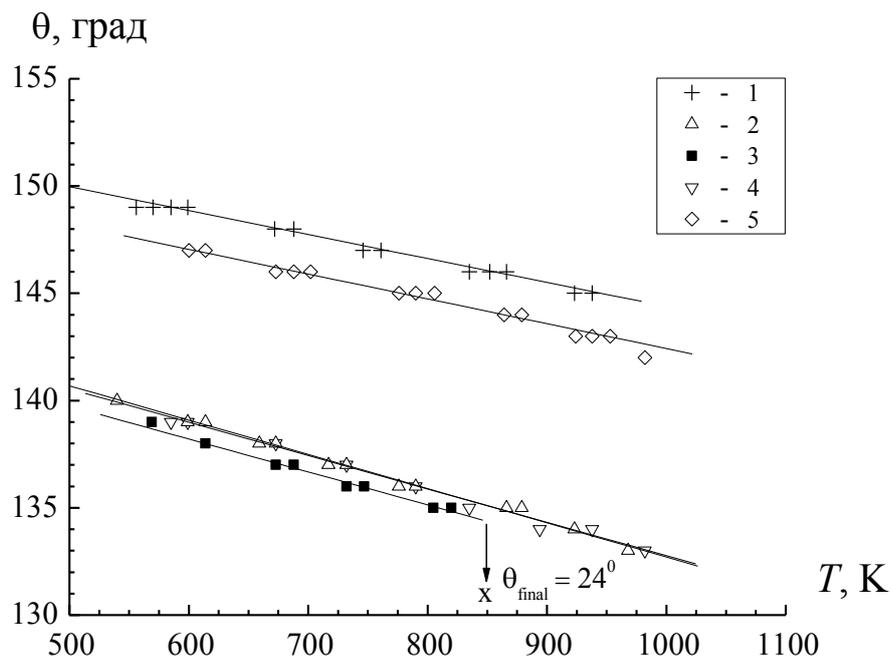


Рис. 1. Политермы углов смачивания пленок алюминия на кремнии, подвергнутых фотонному отжигу в течение 1 – 0; 2 – 2 с, 3 – 4 с, 4 – 6 с, 5 – 8 с, расплавом $Sn-0,106$ ат. % Sr

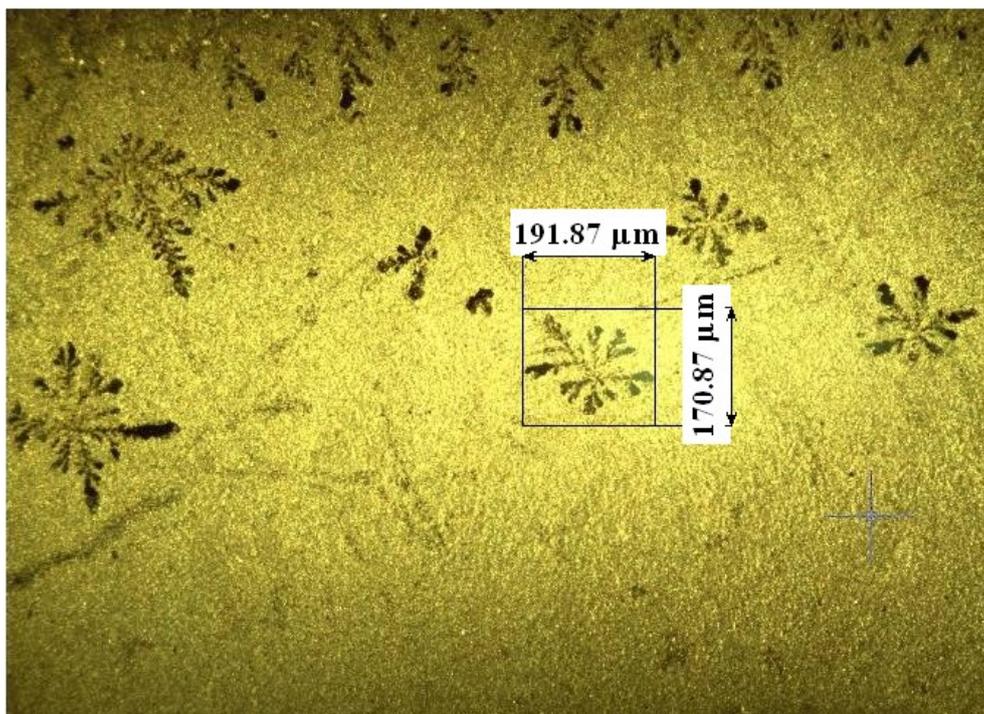


Рис. 2. Снимки образовавшихся фаз при взаимодействии припоя $Sn-0,106$ ат. % Sr с алюминиевой пленкой на кремнии. Увеличение $100\times$

Смачивание подложек расплавами $Sn-1,928$ ат. % Sr при временах фотонного отжига 2 и 6 с вновь отсутствует, рис. 3. Наименьшие углы

смачивания обнаруживаются при времени отжига 4 с. И снова наблюдается резкое падение угла смачивания (до 20°), но теперь при температуре 865K (отмечено стрелочкой). Следует отметить, что при растекании капли отчетливо наблюдаются три различные области.

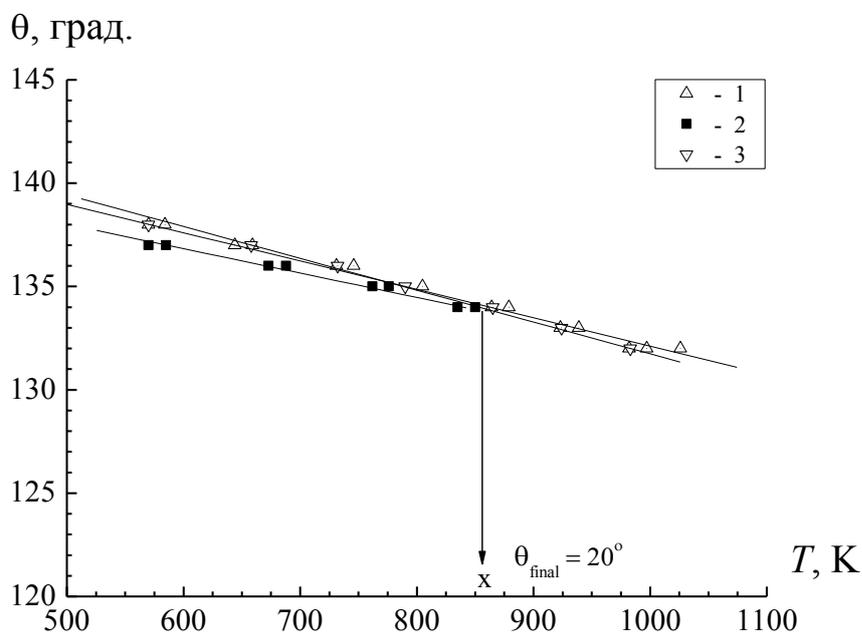


Рис. 3. Политермы углов смачивания пленок алюминия на кремнии, подвергнутых фотонному отжигу в течение 1 – 1 с, 2 – 4 с, 3 – 6 с, расплавом $\text{Sn}-1,928$ ат. % Sr

Влияние фотонного отжига на углы смачивания можно объяснить следующим образом. При времени отжига 4 с на поверхности происходит упорядочение структуры: пленка алюминия становится более гладкой, а малые примеси стронция снижают поверхностное натяжение Sn , что приводит к повышению силы растекания. Кроме этого, при температурах свыше 850K на пленках алюминия разрушаются оксиды, что подтверждается резким падением углов смачивания. Скорее всего, при дальнейшем повышении температуры расплавы системы олово-стронций полностью смочат подложки при временах отжига алюминиевой пленки на кремнии 4 с.

В Таблице 1 приводятся значения коэффициентов линейной аппроксимации углов смачивания всех изученных систем. Тангенс угла наклона всех прямых приблизительно одинаков, что свидетельствует о едином характере взаимодействия между расплавом и подложкой, а именно, отсутствии заметного взаимодействия (за исключением подложек со временем отжига 4 с). Увеличение концентрации стронция несколько снижает угол смачивания, хотя и не намного.

Таблица 1. Коэффициенты C , D линейных аппроксимаций угла смачивания $\theta = C - DT$ пленок алюминия на кремнии расплавами системы $Sn - Sr$. τ – продолжительность фотонного отжига

Расплав	τ , с	C , град	D , град/К
Sn	0	158,1	0,009
	3	147,9	0,009
	8	153,9	0,011
$Sn - 0,106$ ат. % Sr	0	155,6	0,011
	2	148,7	0,016
	4	147,4	0,016
	6	148,3	0,016
	8	153,9	0,012
$Sn - 1,928$ ат. % Sr	2	145,8	0,014
	4	143,9	0,012
	6	147,1	0,015

Таким образом, в работе при изучении политерм углов смачивания расплавами $Sn - Sr$ пленок Al на Si обнаружен эффект улучшения углов смачивания, связанный со снижением шероховатости пленок под действием предварительного фотонного отжига пленок алюминия на кремниевых подложках. При временах отжига, соответствующих минимуму поверхностного сопротивления пленок алюминия на политермах углов смачивания расплавами $Sn - 0,106$ ат. % Sr , $Sn - 1,928$ ат. % Sr , наблюдаются пороги смачивания.

Библиографический список:

- 1 **Быховский, А.И.** Растекание / А.И. Быховский. – Киев: Наукова Думка, 1983. – С. 69-81.
- 2 **Kellock, A.J.** Thin film adhesion improvement under photon irradiation / A.J. Kellock, G.L. Nyberg, J.S. Williams // Vacuum. – 1985. – V. 35. – № 12. – P. 625–628.
- 3 **Верещагина, З.Д.** Импульсное вжигание металлических пленок в кремнии / З.Д. Верещагина, Г.А. Крысов, Е.А. Цехмейстер, А.С. Сергеичев // Электронная техника. Серия 1: Электроника СВЧ. – 1983. – Вып. 10 (358). – С. 57–59.

УДК 542.42: 546.792

**ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ
УРАНА И ОСАЖДЕНИЕ ИХ НА ПОВЕРХНОСТИ
ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ**

А.П. Зажогин¹, Д.С. Умрейко², А.И. Комяк¹, Е.В. Вилейшикова¹, С.Д. Умрейко²

¹Белгосуниверситет, РБ, 220030 Минск, пр. Независимости, 4

²НИИ ПФП им. А.Н.Севченко, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7

zajogin_an@mail.ru

Аннотация: Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов четырех- и пентавалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении (430–450 нм) растворов $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ацетоне. Установлена возможность осаждения комплексов четырех- и пентавалентного урана из продуктов фотоконденсации ацетона на пористую поверхность оксидированного алюминия.

Ключевые слова: *спектральный анализ, комплексы урана, ранилперхлорат, интенсивность полос, органические лиганды, фотоконденсация ацетона.*

Исследования в области нанокластеров и наносистем лежат в основе создания новой технологии XXI века – нанотехнологии. Кластерные катализаторы позволяют развивать новые направления управления конверсией и селективностью каталитических реакций за счет размера кластера и взаимодействия его с матрицей.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию способов получения, изучению свойств и реакционной способности наночастиц и кластеров соединений тяжелых металлов, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств. Урановые катализаторы в исходном состоянии могут содержать соединения трех-, четырех, пяти- или шестивалентного металла. Это предполагает большее разнообразие в составе активных центров, чем при использовании производных лантанидов, имеющих, как правило, трехвалентное состояние. В работах [1-3] показано, что катализаторы на основе оксидов урана активны в реакциях глубокого окисления углеводородов при низких температурах и устойчивы к действию таких каталитических ядов, как сера, вода, галогены. Известно, что ураноксидные катализаторы могут быть применены в процессах парциального окисления [4, 5]. Смешанные Al–Ni–U оксидные системы эффективны в процессах конверсии метана в синтез-газ [1, 6].

Однако в большинстве случаев говорить о широком применении наночастиц соединений урана еще рано. Используемые в работе [3] коллоидные растворы наночастиц уранила являются удобными для демонстрации возможности их применения в фотополимеризации органических соединений. Однако практическое применение затруднено из-за необходимости отделять наночастицы от раствора после окончания

фотокаталитического процесса. Гораздо более перспективным представляется использование тонких слоев наночастиц, адсорбированных на каком-либо носителе. Это позволит также преодолеть некоторые недостатки, свойственные наночастицам, например склонность к агрегированию, и получать новые технологичные материалы

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фотохимического образования комплексов четырех- и пентавалентного урана при облучении растворов $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ацетоне при светодиодном облучении (430–450 нм) систем и способов закрепления их на пористых твердых носителях.

Для проведения исследований по указанной проблеме нами разработан макет установки, позволяющей изучать фотофизические и фотохимические процессы, протекающие в жидкой фазе в сложных гетерогенных условиях. Установка содержит систему оптического облучения на область 430 нм на основе мощных светодиодов. Для уменьшения влияния кислорода воздуха на фотохимические процессы облучение проводилось непосредственно в запечатанных кварцевых кюветах.

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм проводилось на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»), а ИК поглощения на приборе «VERTEX 70» фирмы Брукер.

Для оценки каталитической способности чистых комплексов урана в процессах фотополимеризации органических соединений нами проведены сравнительные исследования систем уранилперхлорат-ацетон с различной концентрацией их по уранилу. Установлено, что в системе уранилперхлорат-ацетон при облучении излучением мощного светодиода (максимум интенсивности полосы 430 нм, полуширина 25–30 нм) происходит полимеризация продуктов поликонденсации ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В полимере, который представляет собой очень вязкую жидкость, уран находится в виде нанокластеров соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических превращений. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон с концентрацией урана 0,45 М.

Из приведенных данных видно, что по мере увеличения времени облучения интенсивность полос поглощения соединений пяти- и четырехвалентного урана пропорционально увеличивается, одновременно увеличивается и общий фон в коротковолновой области [7, 8]. В этой области лежат полосы поглощения практически все производных полимеризации ацетона.

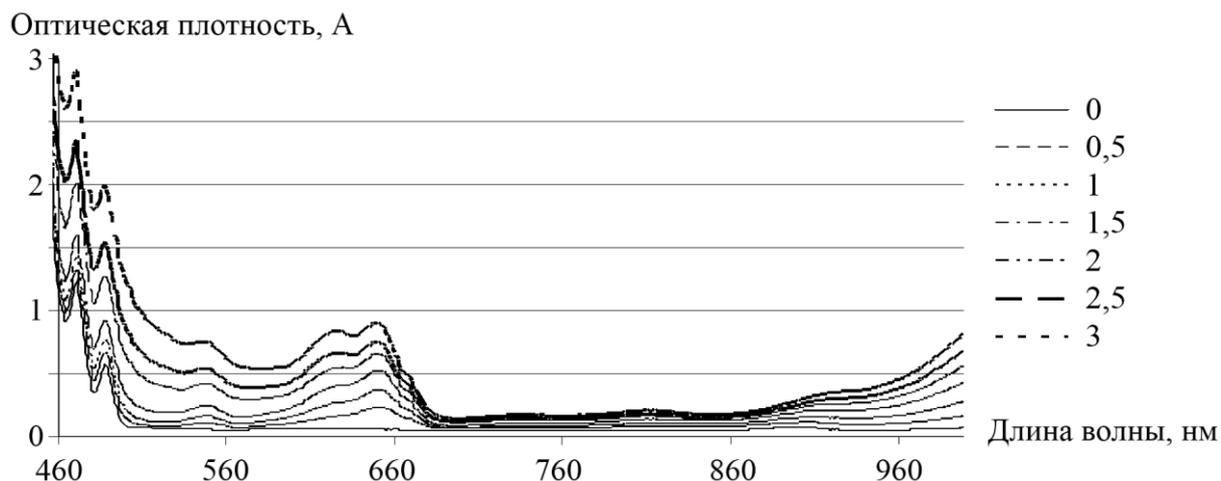


Рис. 1. Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон (в рамке время облучения в часах)

Для более детального изучения процессов образования продуктов образующихся при облучении систем уранилперхлорат-ацетон от концентрации урана нами зарегистрированы спектры ИК поглощения. На рис. 2а-2б приведены спектры ИК поглощения систем уранилперхлорат-ацетон при различной концентрации урана при времени облучения образцов 5 часов.

В области $400-450\text{ см}^{-1}$ в спектрах растворов с более высокой концентрацией урана появляются полосы принадлежащие оксидам четырехвалентного урана UO_2 , в спектре с концентрацией 1 М они хорошо разрешены и имеют значения максимумов равных 403 , 411 и 419 см^{-1} . Одновременно с ростом концентрации урана в области $500-700\text{ см}^{-1}$, где лежат полосы поглощения пятивалентного урана, также появляются довольно интенсивные и зависящие от концентрации полосы 545 , 625 см^{-1} . Одновременно, в спектрах в области 1700 см^{-1} (области колебаний принадлежащих кетонной группе $C=O$) при увеличении концентрации уранила появляется интенсивная полоса, принадлежащая этой группе в составе окиси мезитила. При увеличении концентрации уранила до 1 М в спектре происходит возрастание интенсивности полосы в области 1710 см^{-1} , что свидетельствует о появлении новых соединений. Это также выражается и качественно, раствор становится желеобразным.

В нашем случае работает, по-видимому, следующий механизм: процесс фотохимического окисления ацетона уранил-ионами происходит с промежуточным образованием оксида мезитила ($C_6H_{10}O$), а затем уже и других более сложных продуктов полимеризации, захватывающих в себя ионы четырех- и пятивалентного урана. В пользу данного суждения говорит тот факт, что как отмечается в [9], ацетон склонен к

полимеризации, которая катализируется как кислотами, так и основаниями. В присутствии сильных кислот (хлорная кислота относится к одной из самых сильных [10]), образовавшийся оксид мезитила в дальнейшем может превращаться в форон и другие более сложные соединения. Все эти продукты образуются и существуют в координационной сфере возбужденного иона уранила в ацетоновом растворе уранилперхлората.

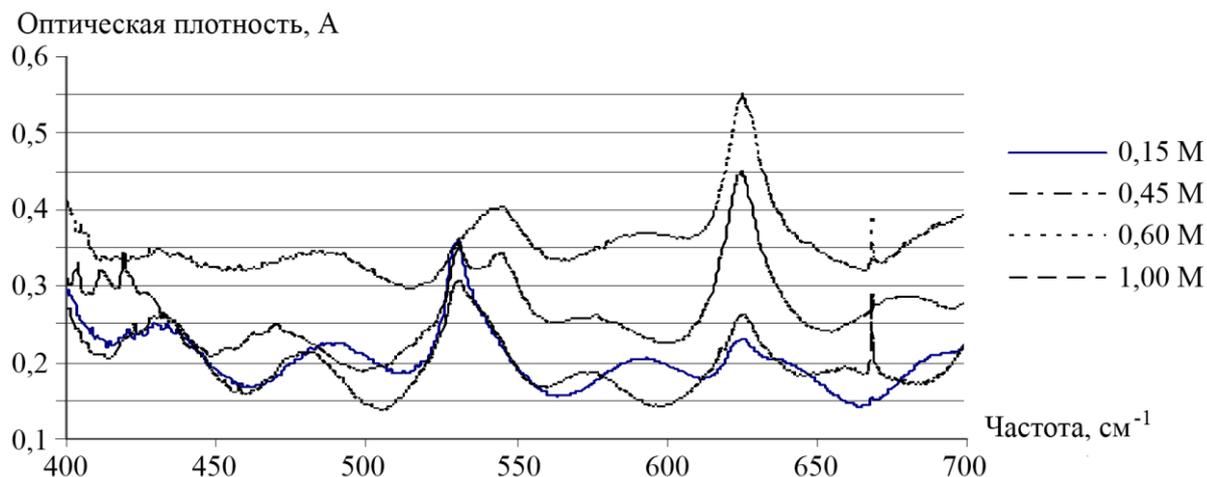


Рис. 2а. Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат-ацетон в области $400-700\text{ см}^{-1}$ при различной концентрации уранила (в рамке указаны концентрации урана в растворе)

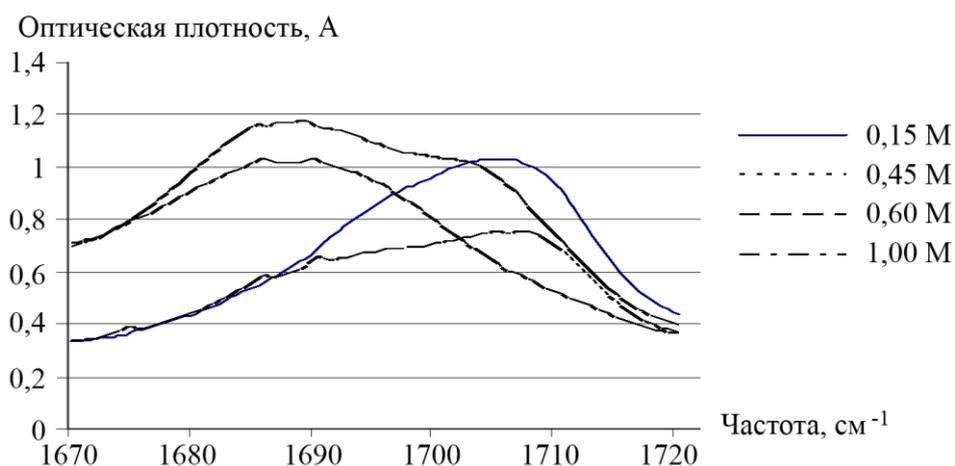


Рис. 2б. Спектры ИК поглощения облученных растворов уранилперхлорат-ацетон в области $1680-1730\text{ см}^{-1}$ при различной концентрации уранила (в рамке указаны концентрации урана в растворе)

Для возможности практического использования образующихся соединений урана в качестве катализаторов нами проведено осаждение полученных продуктов фотоконденсации ацетона и комплексов урана на поверхность оксидированного алюминия с помощью перекиси водорода.

На рис. 3 приведены спектры ИК поглощения продуктов фотополимеризации, осажденных на поверхности оксидированного алюминия. Образовавшийся на пористой поверхности соединения урана практически нерастворимы в воде и ряде органических растворов (ацетон, спирт).

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы: при воздействии излучения мощных светодиодов на системы уранилперхлорат-ацетон при оптическом облучении происходит фотоконденсация ацетона, а затем и полимеризация продуктов конденсации, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В продуктах конденсации нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана формируются вследствие фотохимических преобразований. Скорость реакции зависит от концентрации урана в ацетоне, а в качестве источников света целесообразно использовать светодиоды, излучающие в синей области спектра (максимум длины волны 420–430 нм), соответствующей полосе поглощения уранила в кислотных растворах.

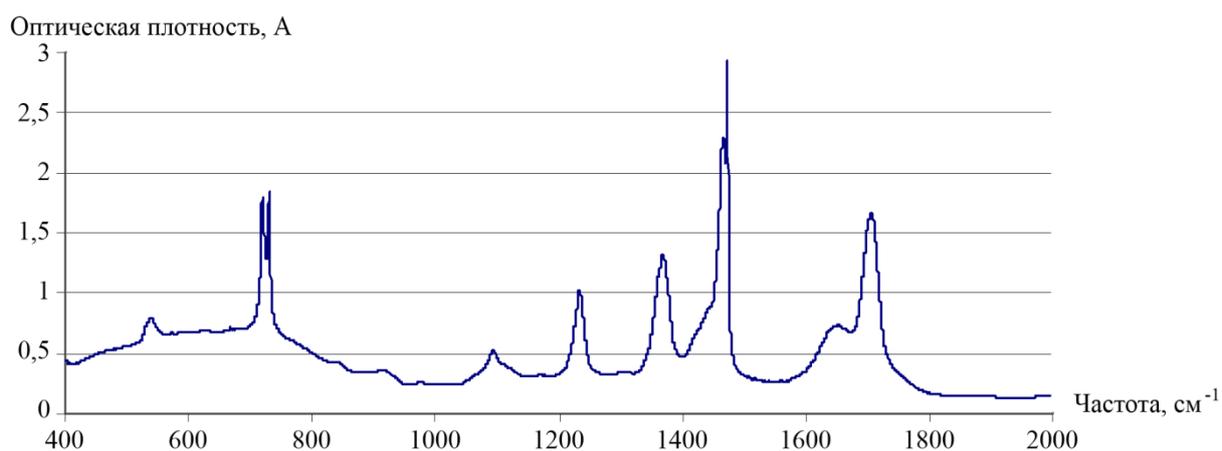


Рис. 3. Спектр ИК поглощения продуктов фотополимеризации раствора уранилперхлорат-ацетон, осажденных на оксидированный алюминий

При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры урана переменной валентности практически нерастворимые в воде и водно-органических смесях.

Библиографический список:

1. **Исмагилов, З.Р.** Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана. / З.Р. Исмагилов, С. В. Кунцевич, В.В. Кузнецов и др. // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – № 4. – С. 544-553.

2. **Hutchings, G.J.** Designing oxidation catalysts / G.J. Hutchings, S.H. Taylor // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 49. – P. 105-113.
3. **Hutchings, G.J.** Uranium-oxide-based catalysts for the destruction of volatile chloro-organic compounds / G.J. Hutchings, C.S. Heneghan, I.D. Hudson, S.H. Taylor // *Nature*. – 1996. – V. 384. – P. 341-343.
4. **Grasselli, R.K.** Structure-catalytic efficiency relationships in *U–Sb* oxide acrylonitrile synthesis catalysts / R.K. Grasselli, J.L. Callahan // *Journal of Catalysis*. – 1969. – V. 14. – P. 93-103.
5. **Corberan, V.C.** Acidity and oxidation activity of *MoO₃–UO₃/SiO₂* catalysts / V.C. Corberan, G. Kremenec, G. Tejuca // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1988. – V. 36. – P. 235-240.
6. **Gordeeva, L.G.** Preparation and study of porous uranium oxides as supports for new catalysts of steam reforming of methane / L.G. Gordeeva, Yu.I. Aristov, E.M. Moroz. // *Journal of Nuclear Materials*. – 1995. – V. 218. – P. 202-209.
7. **Volkovich, V.A.** Structures of chloro-uranium species in molten *LiCl–BeCl₂* eutectic / V.A. Volkovich, I. May, T.R. Griffiths, J.M. Charnock, A.I. Bhatt, B. Lewin // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – V. 344. – P. 100-103.
8. **Волкович, В.А.** О восстановлении уранил-ионов в хлоридных расплавах / В.А. Волкович, Д.Е. Александров, Б.Д. Васин, Т.К. Хабибуллин, Д.С. Мальцев // *Расплавы*. – 2009. – № 6. – С. 62-68.
9. **Райхард, К.** Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
10. **Лупп, А.** Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / А. Лупп, Б. Чубар. – М.: Химия. 1991 – 376 с.

УДК 542.42: 546.792

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ПРИ
ОБЛУЧЕНИИ РАСТВОРОВ УРАНИЛА С ДМФА И ОСАЖДЕНИЯ
ИХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА**

А.П. Зажогин, Д.С. Умрейко, А.И. Комяк, Ж.И. Булойчик, С.Д. Умрейко
Белгосуниверситет, РБ, 220030 Минск, пр. Независимости, 4
НИИ ПФП им. А.Н.Севченко, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7
zajogin_an@mail.ru

Аннотация: Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов трех-, четырех- и пятивалентного урана с органическими лигандами при облучении растворов $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ДМФА, $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА при светодиодном облучении (430–450 нм) систем. Установлена возможность осаждения комплексов четырех- и пятивалентного урана на стеклянную поверхность.

Ключевые слова: спектральный анализ, комплексы урана, уранилнитрат, уранилперхлорат, интенсивность полос, органические лиганды.

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки. Однако до настоящего времени исследования фотохимии в жидкой фазе весьма затруднены, поскольку в растворах параллельно могут протекать другие реакции, осложняющие анализ таких систем. Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил – органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

Несмотря на большое число работ в этой области, появившихся в последнее десятилетие, создание новых методов получения наночастиц и, особенно, препаративного синтеза по-прежнему остается актуальной задачей. Введение модификатора поверхности на стадии синтеза служит эффективным способом регулирования размера образующихся наночастиц. Кроме того, модифицирование поверхности позволяет решить одну из главных проблем при работе с наночастицами – их высокую склонность к агрегации. Использование органических лигандов – распространенный метод стабилизации нанодисперсного состояния вещества. В то же время, в подавляющем большинстве работ отсутствуют какие-либо количественные данные о составе и стабильности модифицирующего слоя, а также о скорости реакций, протекающих на поверхности.

Трудности изучения процессов комплексообразования $U(IV)$ и $U(V)$ в растворах привели к тому, что имеется очень немного работ, достаточно обстоятельно описывающих отдельные ступени такого процесса. Показано лишь, что ионы урана различных степеней окисления образуют устойчивые комплексы с хлором со следующими структурами: в случае $U(III)$ и (IV) формируется октаэдр, а в случае $U(V)$ и (VI) – бипирамида. Длина связи $U-Cl$ увеличивается с уменьшением интегральной степени окисления урана, причем она зависит от степени восстановления U . Так, при $750^\circ C$ в расплаве UCl_3-LiCl длина связи $U-Cl$ равна $2,72 \text{ \AA}$, а в UCl_4-LiCl $2,63 \text{ \AA}$ [1].

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фотохимического образования нанокластеров трех-, четырех- и пятивалентного урана при облучении растворов уранилнитратов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и уранилперхлората $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА при светодиодном облучении (420–450 нм) этих систем и последующего осаждения нанокластеров на стеклянной поверхности.

Для проведения исследований по указанной проблеме нами разработан макет установки, позволяющей изучать фотофизические и фотохимические процессы, протекающие в жидкой фазе в сложных гетерогенных условиях. Установка содержит систему оптического облучения на область 430 нм на основе мощных светодиодов. Для уменьшения влияния кислорода воздуха на фотохимические процессы облучение проводилось непосредственно в запечатанных кварцевых кюветах.

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм проводилась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»), а ИК поглощения на приборе «VERTEX 70» фирмы Брукер.

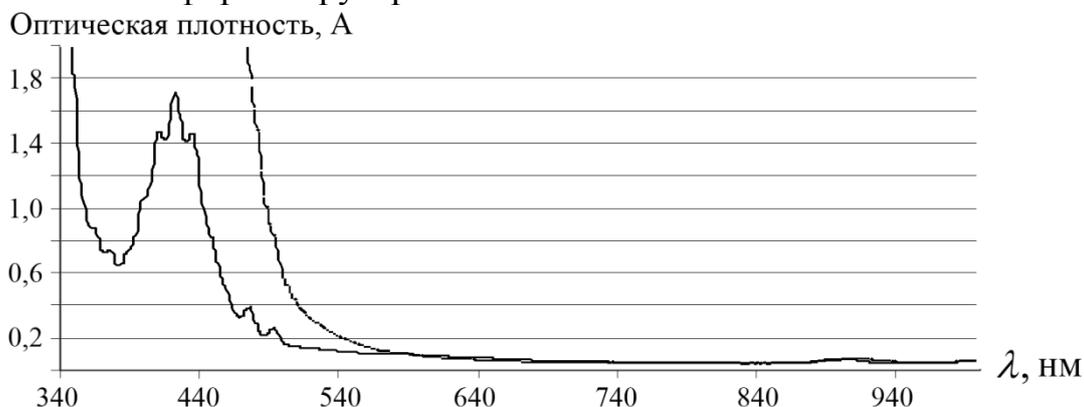


Рис. 1а. Спектры электронного поглощения систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА: необлученной и облученной

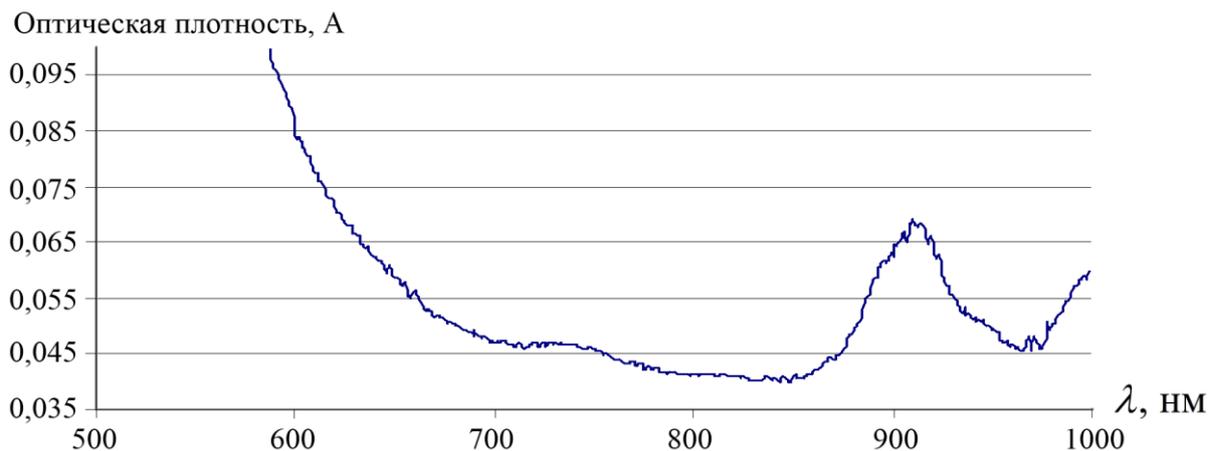


Рис. 1б. Спектры электронного поглощения систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА: фрагмент спектра облученной системы

Спектр электронного поглощения необлученной и облученной системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА приведен на рис.1а-1б. При облучении цвет раствора изменился со светло-зеленого на розовый. Как видно из приведенных спектров, после облучения раствора поглощение в синезеленой области спектра резко выросло, а в области 700–1000 нм появился ряд слабых полос, которые можно отнести принадлежащим комплексам трехвалентного урана [2].

Спектр электронного поглощения необлученной и облученной системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА приведен на рис.1а-1б. При облучении цвет раствора изменился со светло-зеленого на розовый. Как видно из приведенных спектров, после облучения раствора поглощение в синезеленой области спектра резко выросло, а в области 700–1000 нм появился ряд слабых полос, которые можно отнести принадлежащим комплексам трехвалентного урана [2].

В то же время фотохимические процессы в смешанных растворителях в присутствии хлорсодержащих компонент раствора существенно отличаются от вышесказанного. Спектры электронного поглощения облученных систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА приведены на рис. 2. Так, при разведении исходного раствора $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА путем добавления CCl_4 и последующем облучении его при тех же, что и выше, условиях в растворе образуются комплексы с $U(4+)$ (полосы поглощения $14740, 15320 \text{ см}^{-1}$ и др., см. рис. 2). В первом случае (растворы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с CCl_4) при облучении в течении несколько часов (см. рис. 2 – 2 часа и 3 часа) наблюдается появление полос принадлежащих комплексам четырех и пятивалентного урана [3,4]. При облучении раствора $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в

ДМФА в течение 2 часов скорость образования комплексов четырех и пятивалентного урана существенно выше (см. кривую UP). Здесь следует отметить существенную разницу между двумя этими системами, а именно: облученный раствор уранилнитрата с ДМФА и CCl_4 после некоторого времени хранения начал релаксировать в исходное состояние. Характеристики облученного раствора $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА после нескольких дней также изменились, образовался мелкодисперсный осадок, хорошо адсорбирующийся на поверхности стекла. Это в какой-то мере свидетельствует об образовании устойчивых комплексов четырех и пятивалентного урана.

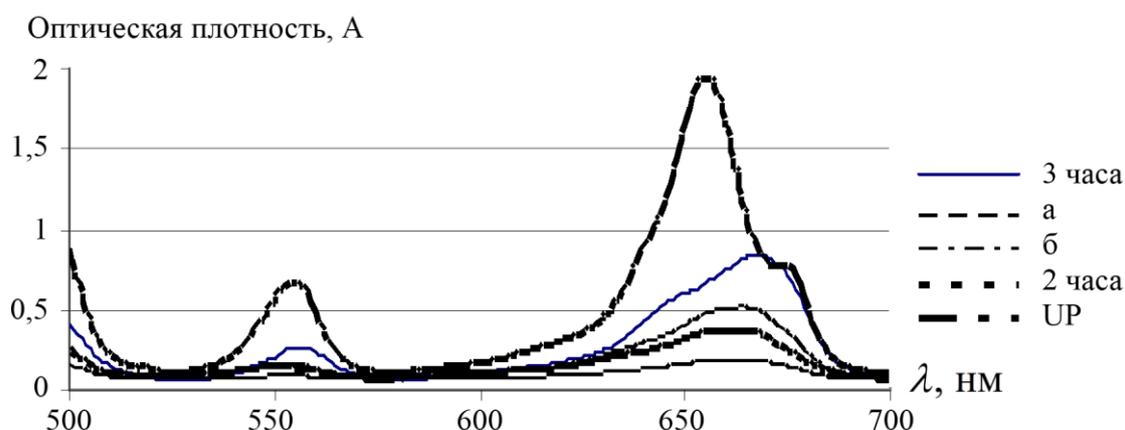


Рис 2. Спектры электронного поглощения облученных систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с CCl_4 и $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА

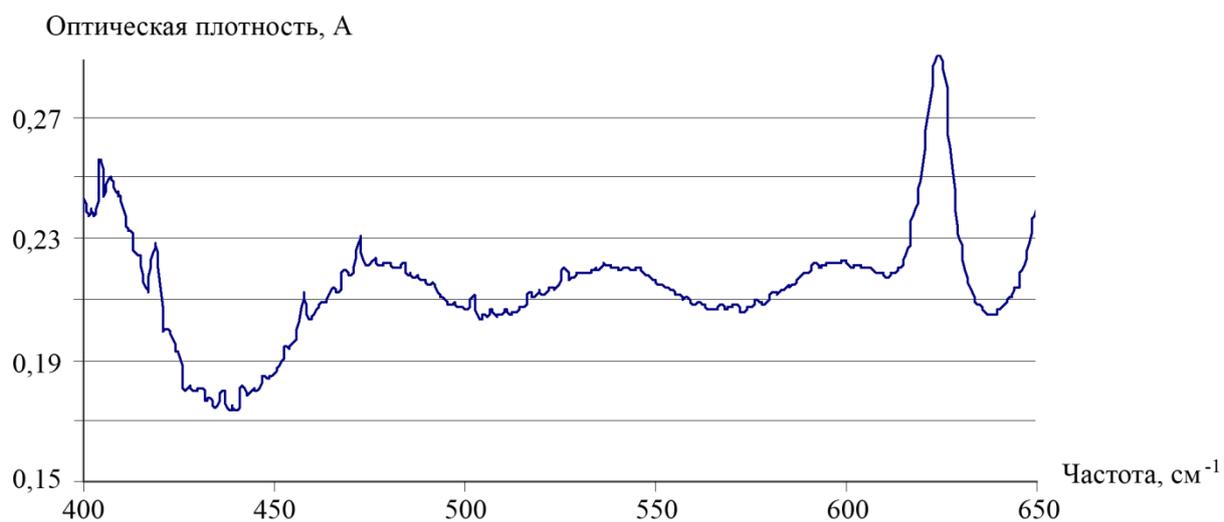


Рис 3. Спектры ИК-поглощения облученных систем $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА (после хранения – адсорбированная на стекле пленка)

Для более детального изучения процессов образования продуктов образующихся при облучении систем уранилперхлорат-ДМФА от

концентрации урана нами зарегистрированы спектры ИК поглощения. На рис. 3, в качестве примера, приведены спектры облученной системы после хранения.

В области $400-450\text{ см}^{-1}$ в спектрах растворов появляются полосы принадлежащие оксидам четырехвалентного урана UO_2 . В спектре с концентрацией $1M$ они хорошо разрешены и имеют значения максимумов равных $403, 411$ и 419 см^{-1} . Одновременно с ростом концентрации урана в области $500-700\text{ см}^{-1}$, где лежат полосы поглощения пятивалентного урана ($625-635\text{ см}^{-1}$), также появляются довольно интенсивные и зависящие от концентрации полосы.

На основании изучения спектров электронного и ИК поглощения растворов уранилнитрат и уранилперхлорат в ДМФА можно сделать следующие выводы: при оптическом облучении системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА происходит образование комплексов трехвалентного урана, в то время как в случае системы $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с CCl_4 и $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА в спектрах наблюдается появление полос принадлежащих комплексам четырех и пятивалентного урана. В системе $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА при облучении образуются комплексы очень хорошо и прочно адсорбирующиеся на стеклянной поверхности. Это в какой то мере свидетельствует об образовании устойчивых комплексов четырех и пятивалентного урана с органическими лигандами.

Библиографический список:

1. **Volkovich, V.A.** Structures of chloro-uranium species in molten $LiCl-BeCl_2$ eutectic / V.A. Volkovich, I. May, T.R. Griffiths, J.M. Charnock, A.I. Bhatt, B. Lewin // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – V. 344. – P. 100-103.
2. **Волкович, В.А.** О восстановлении уранил-ионов в хлоридных расплавах / В.А. Волкович, Д.Е. Александров, Б.Д. Васин, Т.К. Хабибуллин, Д.С. Мальцев // Расплавы. – 2009. – №6. – С. 62-68.
3. **Сентюрин, И.Г.** Кинетика электрохимического поведения урана на платиновом электроде в азотнокислых растворах / И.Г. Сентюрин, Н.С. Радионова // Химия урана. – М.: Наука, 1989. – С. 384-391.
4. **Каневский, Е.А.** Полярографическое восстановление урана (VI) в органических растворителях / Е.А. Каневский, Б.В. Ренгевич, Г.Р. Павловская // Радиохимия. – 1975. – Т. 17. – № 4. – С. 534-535.

УДК 621.3 621.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО НАНОПОРОШКА Gd_2O_3

В.Г. Ильвес¹, М.Г. Зуев³, С.Ю. Соковнин¹, С.А. Упоров²

¹ Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
sokovnin@ier.uran.ru

² Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
segga@bk.ru

³ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, zuev@ihim.uran.ru

Аннотация: С помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме получен аморфный нанопорошок Gd_2O_3 с удельной поверхностью $155 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошок состоял из агломератов размером до нескольких сотен нм, образованных наночастицами размером 3–10 нм. Измерены магнитные и люминесцентные свойства порошка при комнатной температуре. Изучены фазовые превращения в порошке при нагревании до температуры 1400°C . Аморфная фаза нанопорошка термически стабильна до температуры 1080°C .

Ключевые слова: оксид гадолиния, нанопорошок, импульсный электронный пучок, фазовые превращения.

Интерес к синтезу и изучению свойств наночастиц (НЧ) оксида Gd_2O_3 вызван перспективой их использования в медицинской диагностике в качестве мультимодальных контрастных агентов (СА) в ультразвуковой и магнитно-резонансной визуализации (MRI), Gd нейтрон-захватной терапии рака, в биомедицине для маркировки клеток и других приложениях [1]. В MRI наиболее широко используются СА на основе хелатов гадолиния [2]. Однако, из-за известной токсичности иона Gd^{3+} и появления сообщений о развитии нефрогенного системного фиброза при использовании СА из хелатов гадолиния, становится привлекательным поиск новых СА на основе биосовместимых и инертных НЧ оксидов, таких как, НЧ оксидов Gd , Fe , Mn , Cr и др. Например, НЧ Gd_2O_3 диаметром 1,5 нм показали рекордную $r1$ релаксацию ($12 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$), которая значительно больше $r1$ релаксации традиционных молекулярных Gd^{3+} комплексов ($(3-5) \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$) [3].

Для НЧ Gd_2O_3 при комнатной температуре типичным является парамагнитное состояние [3]. Однако, композитные НЧ на основе Gd_2O_3 показывают разнообразные магнитные свойства. Например, с помощью золь-гель процесса [4], получены суперпарамагнитные полые НЧ Gd_2O_3 . Аморфные НЧ Gd_2O_3 , покрытые оболочкой из SiO_2 (микроэмульсионный метод [5]), показали ферромагнитное поведение при комнатной

температуре (намагниченность в поле ± 10 кЭ составляла $0,28 \text{ emu/g}$). В частности, в [6], утверждается, что ферромагнетизм при комнатной температуре является универсальным свойством любых неорганических НЧ.

Цель работы – получение НЧ Gd_2O_3 малого размера методом испарения импульсным электронным пучком в газе низкого давления (ИЭП) [7], изучение их физико-химических характеристик, а также оценка перспективности использования полученных НЧ в качестве СА в MRI.

Нанопорошок (НП) Gd_2O_3 получен испарением керамических мишеней из микронного порошка Gd_2O_3 в вакууме (остаточное давление 4 Па) на установке НАНОБИМ-2, в близких к [8] условиях. Химический анализ выполняли методами индуктивно-связанной плазмы (ICP) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Удельную поверхность порошка (S_{SSA}) определяли на установке Micromeritics TriStar 3000. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu (Япония). Морфологию НЧ изучали на микроскопе JEOL JEM 2100. Магнитные измерения проводили на магнетометре Cryogenic CFS-9T-CVTI в динамическом режиме при изменении внешнего магнитного поля 0,2 Тл/мин в диапазоне $B=0\pm 1$ Тл при температуре $T=300\text{K}$. Спектры фотолюминесценции записывали на приборе МДР-204, ИК-спектры – на приборе Spectrum one фирмы «Perkin-Elmer».

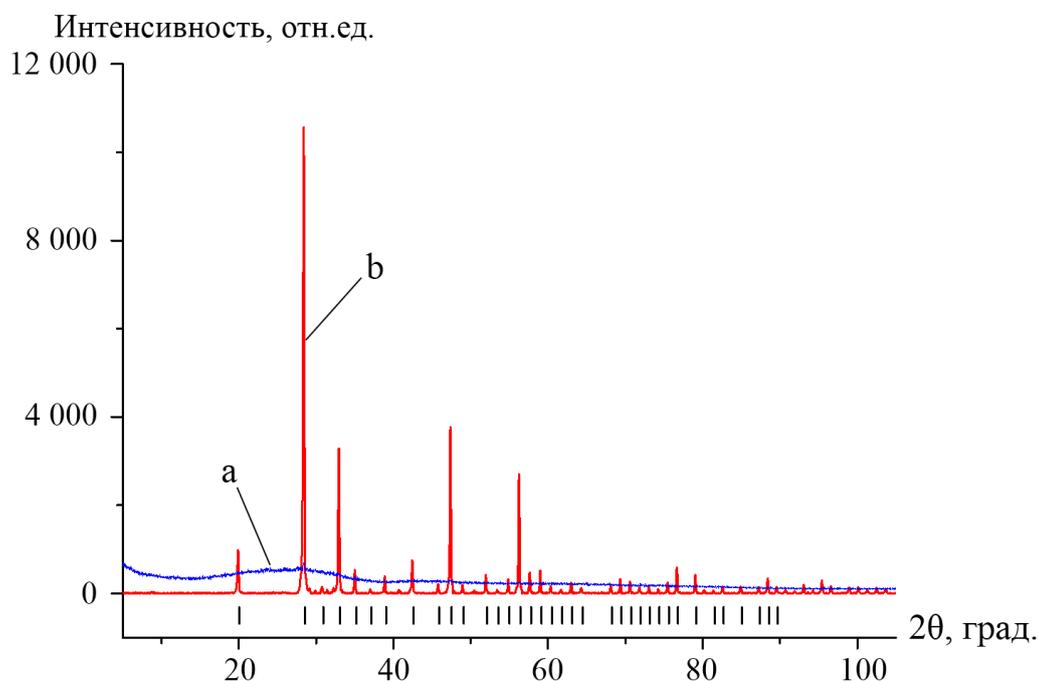


Рис.1. Дифрактограммы НП Gd_2O_3 до (а) и после отжига (1100°C) (b)

Удельная поверхность полученного НП составила $S_{SSA} = 155 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц, рассчитанный в сферическом приближении, \sim нм. Содержание примеси *Fe* в НП по данным методов ICP и ААС менее 0,02 и 0,01 масс. %, соответственно.

На рис. 1 показаны дифрактограммы НП Gd_2O_3 до и после отжига (1100°C) на воздухе в течении 1 часа. До отжига (см. рис. 1а) образец – рентгено-аморфный (кристалличность $< 5\%$). После отжига он перешел в кристаллическое состояние (см. рис. 1б). Параметр кубической решетки $a = 10,8269 \pm 9 \text{ \AA}$ (справочный параметр $a = 10,811 \text{ \AA}$).

На рис. 2 приведены ТЕМ и HR-ТЕМ снимки аморфно-нанокристаллического НП Gd_2O_3 , состоящего из агломератов размером до 400 нм, образованных сферическими НЧ диаметром $\sim 3\text{--}12$ нм со спайками между отдельными НЧ.

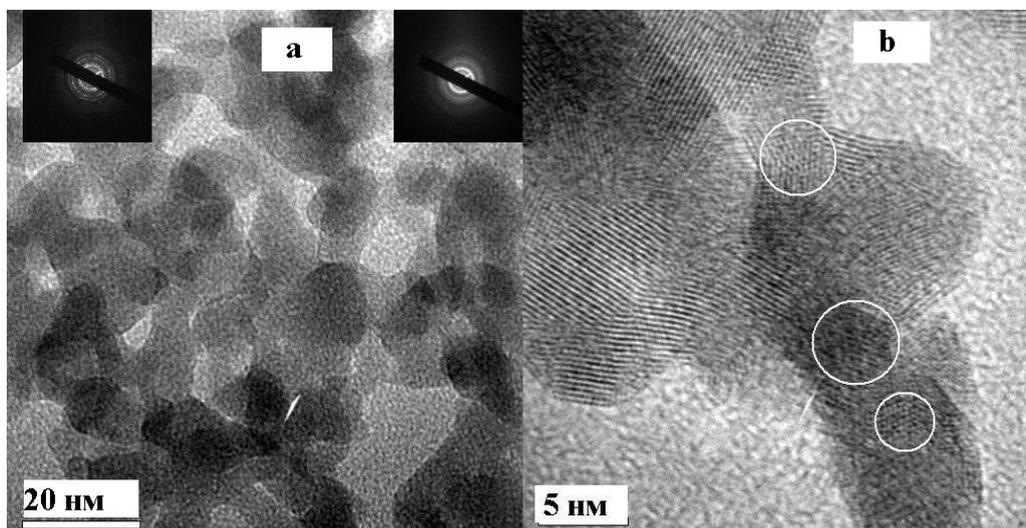


Рис.2. ТЕМ и HR-ТЕМ снимки НП Gd_2O_3 . Кружками на (b) показаны различные дефекты в НП. На вставках (а) приведены электронограммы с кристаллического и аморфного участков образца

На рис. 3 даны зависимости намагниченности аморфного НП и микрокристаллического порошка (шихты) Gd_2O_3 в магнитном поле $\pm 1 \text{ Т}$.

Порошки показали парамагнитное поведение. Рассчитанные значения статической восприимчивости χ исходного и наноразмерного образцов приведены в Таблице 1. Магнитная восприимчивость микрокристаллического образца удовлетворительно согласуется со справочными данными. Аморфный НП в сравнении с исходным показал меньшую величину намагниченности (восприимчивость). Намагниченность, как функция магнитного поля, в обоих случаях строго линейная, что указывает на отсутствие магнитного порядка в образцах.

Известно, что изменение типа структурного порядка неизбежно отражается на характере внутримолекулярного электростатического поля (поля Вейсса), обменного взаимодействия, поэтому наблюдаемое отличие (снижение) намагниченности аморфного НП в сравнении с микрокристаллическим вполне ожидаемо. Изменения намагниченности НЧ могут быть также вызваны влиянием размерного фактора и поверхностными эффектами.

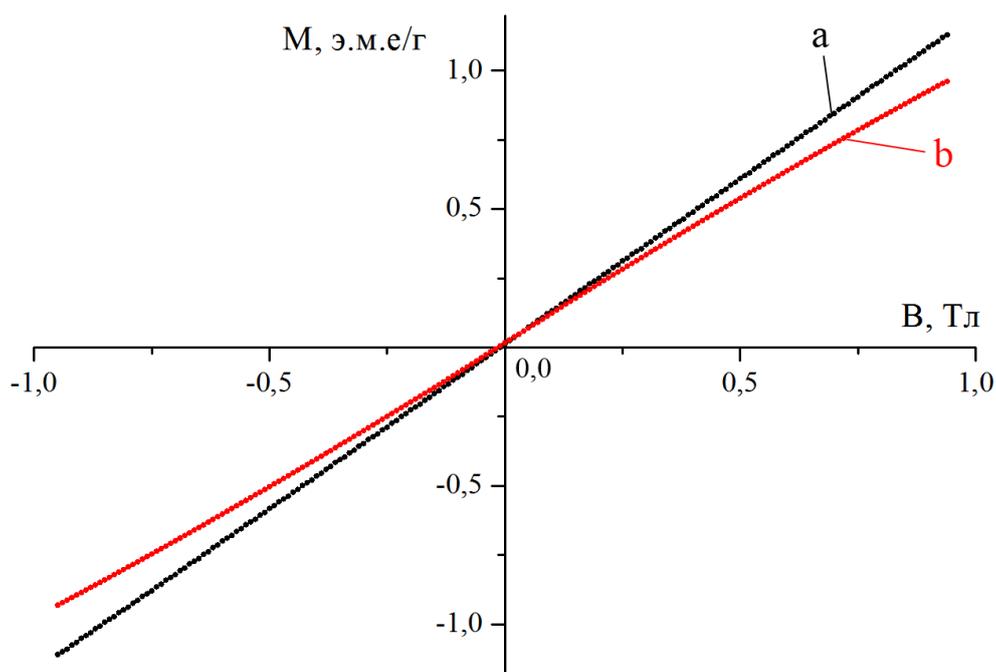


Рис.3. Зависимость намагниченности микрокристаллического (а) и аморфного НП Gd_2O_3 (b) в магнитном поле $\pm 1 T$

Таблица 1. Статическая магнитная восприимчивость χ нано и микронного порошков Gd_2O_3

Образец	$\chi \times 10^4, \text{см}^3/\text{г}$
Микронный порошок Gd_2O_3 (отжиг – 1100 °С, 1 час)	1,494
Аморфный НП Gd_2O_3	1,286
Литературные данные [9]	1,468

На рис. 4,5 приведены ИК и фотолюминесцентные спектры аморфного НП и микронного порошка (шихты) Gd_2O_3 , соответственно. У НП (рис. 4) полосы в спектре ИК уширены, порошок адсорбировал воду и соединение углерода. Практически исчезла полоса при 545 см^{-1} , соответствующая колебанию связи $Gd-O$. Собственное свечение шихты Gd_2O_3 представляет широкий спектр с максимумом при длине волны ~ нм. Свечение вызвано, по-видимому, переносом заряда в $Gd-$

полиэдрах. Отдельные пики на кривой свечения с плоскими максимумами обусловлены, вероятно, электронно-колебательным взаимодействием в Gd -полиэдрах.

В спектрах фотолюминесценции (рис. 5) собственное свечение НП Gd_2O_3 в области возбуждения 220–300 нм (λ_{ex}^{max}) не наблюдается, что, вероятно, вызвано изменением химических связей в Gd -полиэдрах.

На рис. 6 представлена термограмма DSC-TG нагрева аморфного НП Gd_2O_3 ($10^\circ C / \text{мин}$) до $1400^\circ C$ на воздухе.

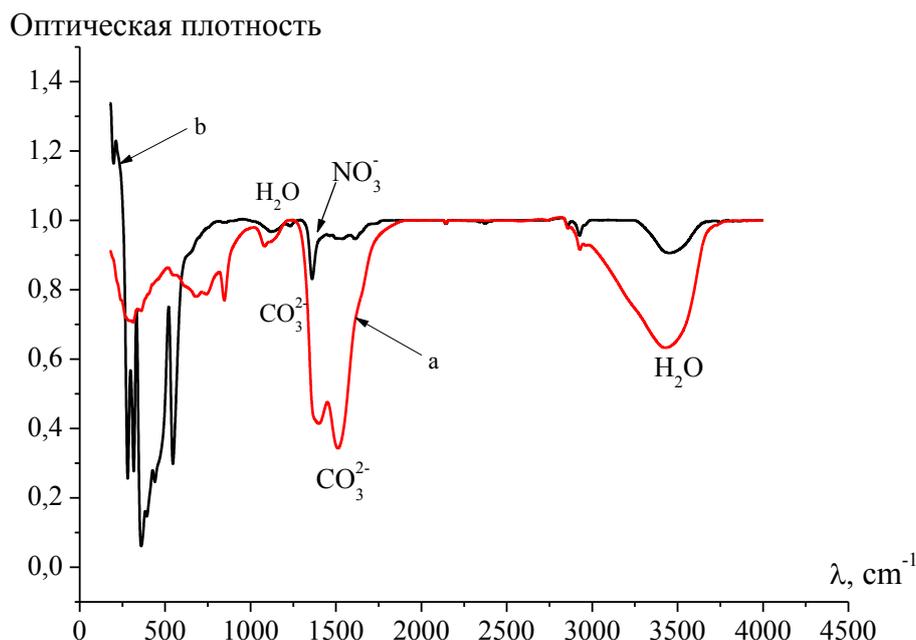


Рис. 4. ИК спектры НП (a) и микронного порошка Gd_2O_3 (b)

На кривой DSC обнаружены четыре термических пика. Эндотермический пик 1 вызван испарением адсорбированной воды с поверхности НП. Из кривых масс-спектра H_2O (излом I) видно, что большая часть молекул H_2O испаряется при нагреве до температуры $\sim 230^\circ C$. Подъем температуры до $1025^\circ C$ приводит к отжигу неизвестных соединений углерода, адсорбированных на поверхности НП. Большая часть органики удаляется при нагреве до $800^\circ C$ (излом II на кривой TG). Растянутый экзотермический пик 2 на кривой DSC ($350\text{--}1050^\circ C$) указывает на медленную кинетику удаления органики. Кристаллизация аморфной фазы НП (экзотермический пик 3) проходит в температурном диапазоне $1080\text{--}1300^\circ C$. Экзотермический пик 4 при температуре $1300^\circ C$ отвечает полиморфному превращению кубической фазы Gd_2O_3 (C) в моноклинную фазу (B). Равновесная температура превращения «C \rightarrow B» несколько ниже $\sim 1152^\circ C$ [10]. Повышение температуры перехода «C \rightarrow B» в аморфном НП относительно равновесной [10], вероятнее всего, вызвано ингибирующим

влиянием аморфной фазы. Непрерывное уменьшение массы образца (24,4%) при нагреве до 1400°C указывает на малое содержание кислородных вакансий в аморфном НП.

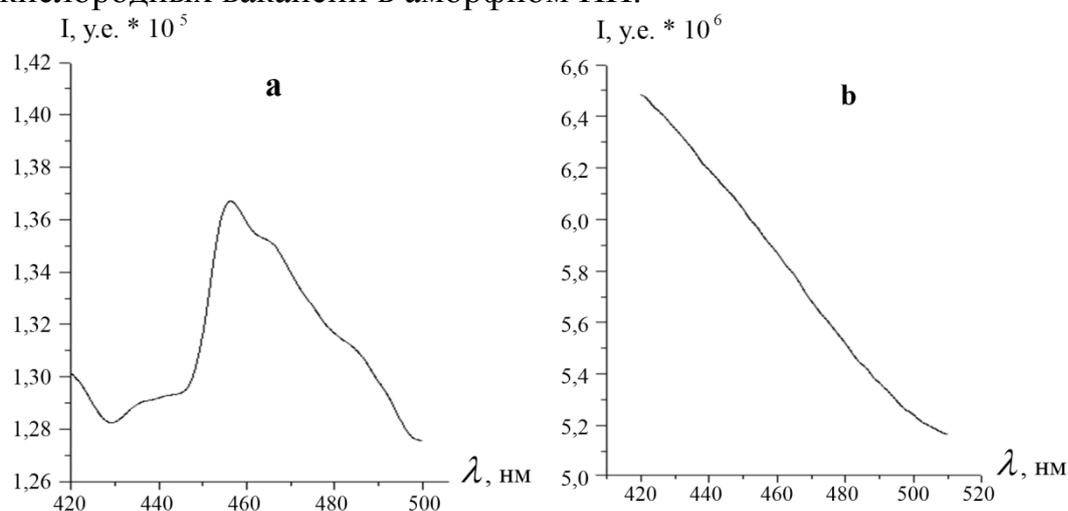


Рис. 5. Спектры фотолуминесценции микронного порошка (a) и аморфного НП Gd_2O_3 (b)

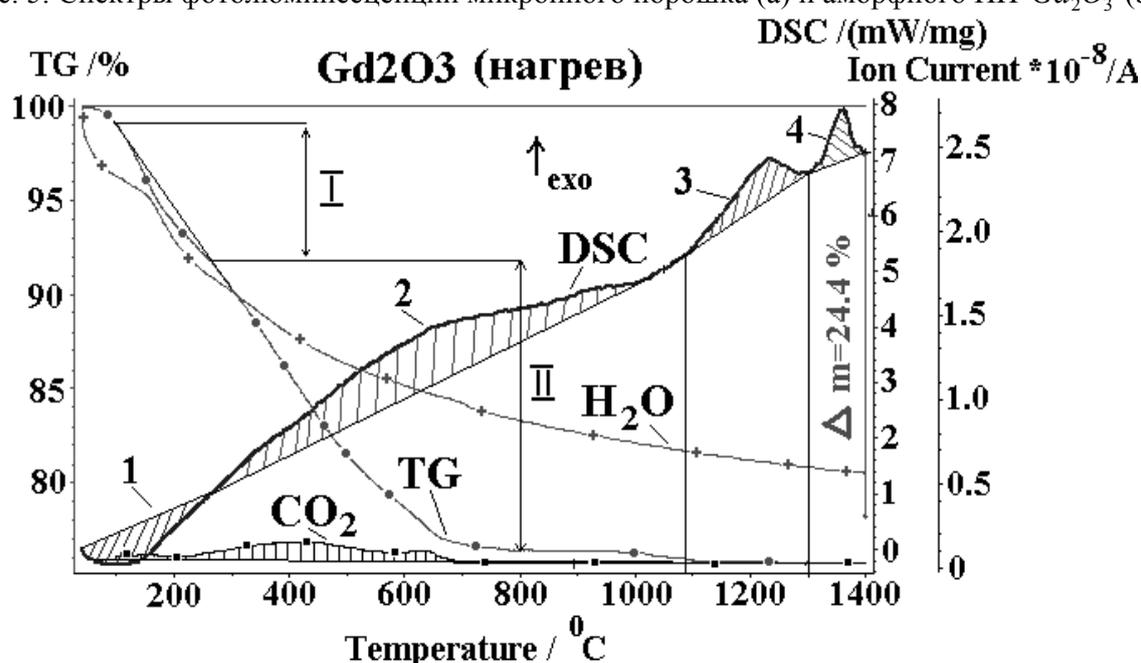


Рис. 6. Кривые нагрева DSC-TG до температуры 1400°C и масс-спектр H_2O и CO_2 аморфного НП Gd_2O_3

Таким образом, получен аморфный НП Gd_2O_3 с высокой $S_{us} = 155 \text{ м}^2/\text{г}$. НП показал парамагнитное поведение. Вероятно, что малое содержание кислородных вакансий в аморфном Gd_2O_3 привело к отсутствию ферромагнетизма в НП [11], не смотря на наличие в НП дефектов других типов (см. рис. 2b), что подтверждает исключительную роль кислородных вакансий в формировании d^0 ферромагнетизма, согласно [6]. Наблюдается

полное гашение свечения НП при $\lambda_{\max} = 456$ нм. Это обусловлено, вероятно, большим различием между равновесными расстояниями $Gd-O$ в микро- и нанопорошках. В рамках конфигурационно-координационной модели данное различие вызывает безызлучательный возврат оптических центров в основное состояние. Аморфный НП Gd_2O_3 показал термическую устойчивость до температуры $\sim 1080^\circ C$. Малый размер частиц, высокая термическая устойчивость и парамагнитные свойства аморфного НП Gd_2O_3 указывают на перспективу его использования в качестве СА в методе MRI.

Библиографический список:

1. **Sharma, P.** *Gd* nanoparticulates: from magnetic resonance imaging to neutron capture therapy / P. Sharma, S. C. Brown, G. Walter et al // *Advanced Powder Technology*. – 2007. – V. 18. – № 6. – P. 663-698.
2. **Caravan, P.** Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents / P. Caravan // *Chemical Society Reviews*. – 2006. – V. 35. – P. 512-523.
3. **Choi, E. S.** Longitudinal Water Proton Relaxivities of Ultrasmall *3d* and *4f* Transition Metal Oxide Nanoparticles / E.S. Choi, J.Y. Park, K. Kattel et al // *Journal of the Korean Physics Society*. – 2010. – V. 56. – № 5. – P. 1532-1536.
4. Huang, C.C. Superparamagnetic Hollow and Paramagnetic Porous Gd_2O_3 Particles / C.C. Huang, T.Y. Liu, C.H. Su et al // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – № 12. – P. 3840-3848.
5. **Drbohlavova, J.** Preparation and Properties of Various Magnetic Nanoparticles / J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam et al // *Sensors*. – 2009. – V. 9. – № 4. – P. 2352-2362.
6. **Sundaresan, A.** Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides / A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan et al // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – № 16. – P. 161306.1-161306.4.
7. **Пат. 2353573 Российская Федерация, МПК С2 В82В3/00, В22F9/12, В22F9/14.** Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации / Ю. А. Котов, С. Ю. Соковнин, В. Г. Ильвес, Чанг Ку Ри; заявитель и патентообладатель Институт электрофизики УрО РАН. – № 2006145131/02; опубл. 27.04.2009, Бюл. 2009, №12 – 3 с.
8. **Ильвес, В.Г.** Физические характеристики нанопорошков $Al_2O_3-Al(Cu)$, полученных электронно-лучевым испарением мишени / В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, С.Ю. Соковнин и др. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2011. – № 2. – С.65-70.
9. Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Editor-in-chief: Martienssen, Werner. – Heidelberg: Springer-Verlag, 1986-1992.
10. **Zinkevich, M.** Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – № 4. – P. 597-647.
11. **Coey, J.M.D.** d^0 ferromagnetism / J.M.D.Coey // *Solid State Sciences*. – 2005. – V. 7. – № 6. – P. 660-667.

УДК 622.765+544.032.65+533.215.4-032.42

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АГЛОМЕРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Г.Г. Капустина¹, Н.А. Леоненко²

¹*Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136
g.kapustina@mail.ru*

²*Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, ул. Тургенева, 51
leonenko@igd.khv.ru*

Аннотация: Исследовано воздействие непрерывного лазерного излучения на минеральные среды, содержащие золото, не извлекаемое гравитационными методами. Разработана физическая модель агломерирования и концентрирования субмикронного золота на основе термокапиллярной конвекции дисперсных частиц.

Ключевые слова: *лазерное излучение, дисперсное золото, дефрагментация, агломерация, поверхностное натяжение, термокапиллярная конвекция.*

Резкое сокращение легкодоступных запасов золота в рудах и россыпях предопределило поиск новых малоотходных технологий для извлечения золота и других драгоценных металлов из россыпных техногенных месторождений. Такие месторождения, как правило, имеют высокое содержание глины в песках. Металл в иловых фракциях представлен в основном дисперсными коллоидными частицами пластинчатой или игольчатой формы. При гравитационном обогащении большая часть пластинчатых и дендритовидных частиц золота теряется с хвостами, особенно в классах крупности менее 0,25 мм.

Создание новых эффективных технологий и технических средств, для извлечения полезных компонентов из исходного сырья и продуктов его переработки, является одной из важнейших задач в настоящее время. Для дезинтеграции золотосодержащего сырья исследуются способы, основанные на нетрадиционных энергетических воздействиях, таких как электрохимическое окисление, СВЧ-нагрев, облучение ускоренными электронами и мощными электромагнитными импульсами. Одним из энергетических воздействий является взаимодействие лазерного излучения с минеральными средами.

Под воздействием лазерного излучения в минеральных средах возникают быстропротекающие процессы, сопровождаемые генерированием механических, акустических и электромагнитных волн, которые приводят к изменению физико-механических свойств, деформации и перестройки молекулярно-электронных и кристаллических структур, образуется избыток энергии возбуждения, сконцентрированной, в основном, на границе гетерогенных фаз. Лазерное воздействие на ультрадисперсное золото в минеральной матрице сопровождается последовательно протекающими процессами: нагреванием, плавлением,

испарением и кристаллизацией при охлаждении; дефрагментацией модифицированных форм термоактивированных образцов; извлечением ультрадисперсного золота сочетанием конвекционного, диффузионного, капиллярного и термокапиллярного механизмов.

Для построения качественной физической модели процессов, протекающих при лазерном воздействии на минеральную матрицу, содержащую наномасштабные и субмикронные частицы золота, учтены термодинамические и физико-химические характеристики (температуры и теплоты фазовых переходов всех компонентов, коэффициенты поверхностного натяжения σ и углы смачивания жидкого золота θ , термохимические данные многостадийных гетерогенных химических реакций).

Одним из важных свойств нанокристаллического состояния вещества является зависимость температуры плавления от размера частиц. Причиной понижения температуры плавления у наночастиц служит то, что молекулы на поверхности всех кристаллов находятся в особых условиях. Эти поверхностные молекулы обладают избыточной свободной энергией. Мерой этого избытка является поверхностное натяжение σ [1]. Избыток этой поверхностной энергии делает систему неравновесной. Поэтому все поверхностные процессы протекают самопроизвольно в сторону уменьшения свободной энергии, что достигается уменьшением поверхности молекул S , или поверхностным натяжением σ [2-6]. Наибольшая величина коэффициента поверхностного натяжения характерна именно для благородных металлов. В частности, у платины и золота σ достигает наибольших значений. В силу этого обстоятельства и с учетом выражения для поверхностной энергии, $E = \sigma S$, при плавлении таких металлов должны формироваться сферические поверхности с наименьшей суммарной площадью, что соответствует минимальной поверхностной энергии.

Процесс лазерной агломерации схематично может быть представлен следующим сценарием (см. рис. 1): при воздействии лазерного излучения на минеральные среды, содержащие ультрадисперсное золото, происходит нагрев и плавление гетерогенной системы. Температура плавления ультрадисперсного золота ниже, чем температура алюмосиликатной матрицы. При увеличении температуры до 600–900°C начинается оплавление минеральных продуктов с низкой температурой плавления, происходит процесс образования частиц достаточно правильной сферической формы. Частицы ультрадисперсного золота, обладающие определенной кинетической энергией kT , могут подобно броуновским частицам хаотически перемещаться по всему объему гетерогенной матрицы. При столкновении частиц друг с другом за счет полного

смачивания происходит агрегирование частиц. Слипание частиц друг с другом (агрегация) наиболее интенсивно протекает на значительном удалении от места нахождения начального положения частицы, поэтому агрегат имеет сильно разветвленную структуру. С увеличением размера агрегата r его плотность ρ уменьшается. Существует вероятность получения частиц с необычайно малой плотностью. Такие частицы называют фрактальными агрегатами или фрактальными кластерами. Фракталы характеризуются внутренним порядком, определяемым фрактальной размерностью.

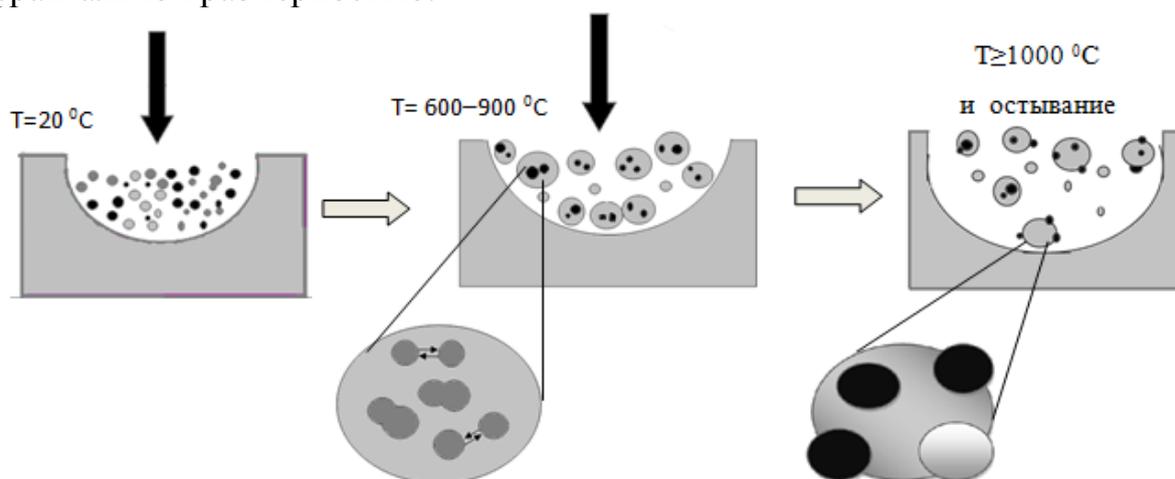


Рис. 1. Схема процесса агломерации золота

При дальнейшем увеличении температуры выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ все составляющие гетерогенной системы переходят в жидкое состояние. Краевой угол (угол смачивания) между жидким золотом и расплавленной гетерогенной системой во всех случаях будет больше 90° (не смачивание), что наблюдалось при исследовании объектов с помощью электронной микроскопии (см. рис. 2а), угол смачивания составлял от 140° до 210° .

А так как поверхностное натяжение у высокоглинистых песков меньше, чем у золота, то создается межфазовая поверхность. Существование межфазной поверхности предполагает наличие поверхностного натяжения. Вследствие наличия избыточной поверхностной энергии в дисперсных системах с заметной кривизной поверхности возникает избыточное внутреннее давление. Силу, его вызывающую, можно представить как равнодействующую сил поверхностного натяжения. Эта сила, отнесенная к единице площади, и является дополнительным внутренним давлением (капиллярным давлением или давлением Лапласа), обозначаемым Δp :

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}.$$

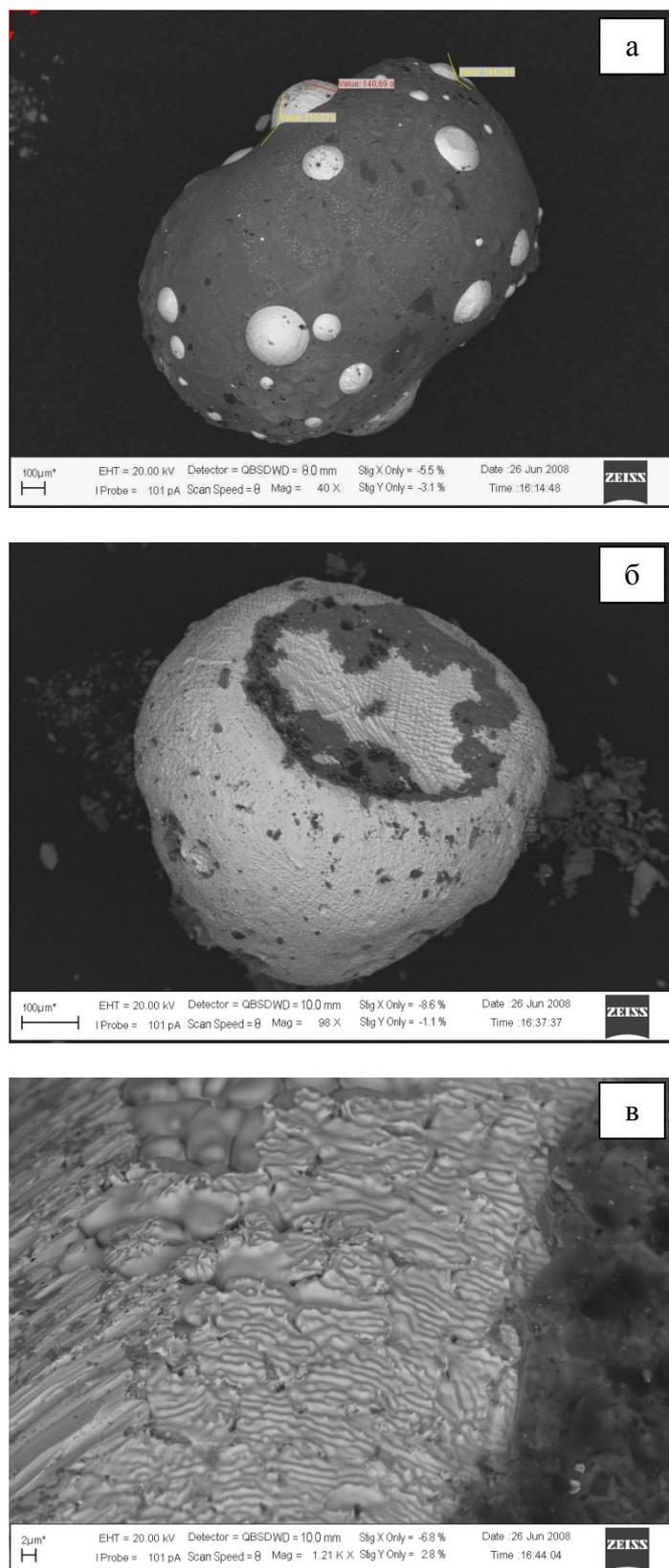


Рис. 2. Растровое электронное изображение тяжелого концентрата после лазерной обработки: а – агломерат тяжелого концентрата с золотом – $40\times$, б – сферическое золото – $918\times$, в – поверхность «золотой фольги» – $1210\times$

Под действием этих сил происходит движение фаз, которого изначально не было. Изменение поверхностного натяжения вдоль деформируемой свободной поверхности приводит к возникновению на граничной поверхности касательного напряжения, которое вызывает в жидкости конвективные потоки. Движение, вызванное касательными градиентами поверхностного натяжения, вследствие неоднородности температуры носит название эффекта Марангони.

Конвективный процесс внутри гетерогенной системы и деформация свободной поверхности зависят от диаметра лазерного пучка в точке падения на слой, мощности лазерного излучения и физических свойств минеральной матрицы (теплопроводности, теплоемкости, коэффициента поглощения). Деформацию свободной поверхности наблюдали экспериментально при исследовании спеков с помощью атомно-силовой микроскопии.

Высокоглинистые пески – это пластинчатые (слоистые) структуры, с щелевидными и клиновидными формами пор. Капиллярное давление и конвективное движение вызывают термогравитационную и термокапиллярную конвекцию – движение ультрадисперсного золота по порам. Каждый из этих явлений определяется градиентом поверхностного натяжения $\partial\sigma/\partial x$ и числами Бонда, Релея и Марангони.

При нагреве слоев жидкости термогравитационный и термокапиллярный механизмы конвекций действуют одновременно. Анализ чисел Релея и Марангони показывает, что с уменьшением толщины насыпного слоя L менее 1 см термокапиллярная конвекция становится доминирующей.

В пользу этого свидетельствует и анализ топологии образования агломератов из золота на поверхности оплавления (см. рис. 2а): возникающие макроскопические агломераты размещены равномерно, независимо от направления силы тяжести. Именно наличие сильного перепада температур в поле лазерного воздействия обуславливает появление градиента силы поверхностного натяжения, особенно за счет его касательной составляющей. В результате возникает движение частиц золота, что способствует их агломерации по всему объему. Возникающий термокапиллярный дрейф частиц может быть ориентирован как вдоль лазерного излучения при $\partial\sigma/\partial T > 0$, так и ему навстречу при $\partial\sigma/\partial T < 0$, когда может иметь место явление так называемого термофореза.

Действием термокапиллярного механизма объясняются и особенности структурных образований на поверхности фольги из агломерированного золота в виде гофрировки полусфер (см. рис. 2б), а также их термоупругих деформаций (см. рис. 2в). Это, видимо, обусловлено тем, что силы поверхностного натяжения всегда направлены

тангенциально к свободной или межфазной поверхности жидкости (в нашем случае поверхности расплава), в результате чего инициируется объемное конвекционное течение. Конвекция неизбежно сопровождается изменением нормального напряжения поверхностного слоя, что и вызывает его искривление. Размеры наблюдаемых деформаций, действительно, оказываются сопоставимыми с толщиной фольги, т.е. колеблются от долей мкм до нескольких мкм. Размеры каналов разрывов фольги оказываются порядка квадрата ее толщины, что согласуется с выводами [7,8]. Возникновение этих образований может быть обусловлено локальными перепадами температур, гетерофазностью и гетерогенностью исследуемых систем.

Согласно выше описанной модели и полученных экспериментальных данных можно сделать следующий вывод. Воздействие лазерного излучения на высокоглинистое минеральное сырье, содержащее ультрадисперсное золото, сопровождается дефрагментацией термоактивированных алюмосиликатных спеков, укрупнением наноразмерных частиц золота и извлечение золота агломерированного золота на поверхность алюмосиликатной матрицы за счет термокапиллярной конвекции. Разработка на этой основе нового способа позволяет расширить арсенал технической возможностей, используемых для извлечения дисперсного золота из высокоглинистого минерального сырья, уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду [9,10]

Статья подготовлена по государственному контракту № 6.552.11.7027 на выполнение научно-исследовательских работ от 29 апреля 2011 г. с Министерством образования и науки России и гранта ДВО РАН 12-III –А-08-179.

Библиографический список:

1. **Сумм, Б.Д.** Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова/ Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 300-305.
2. **Ernie, R. Lewis** The effect of surface tension (Kelvin effect) on the equilibrium radius of a hygroscopic aqueous aerosol particle // Aerosol Science. – 2006. – V 37. – P. 1605-1617.
3. **Соколов, Д.Н.** О плавлении и кристаллизации нанокластеров золота / Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – Вып. 1. – С. 106-116.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н. Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1448-1450.
5. **Соколов, Д.Н.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, П.В.

Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – №1. – С. 15-22.

6. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – №2. – С. 48-54.

7. **Дьяконов, С.Н.** Термофорез касающихся твердых сфер вдоль линии их центров / С.Н. Дьяконов, Ю.И. Яламов // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 25-31.

8. **Кузьменко, А.П.** Термокапиллярный механизм лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота / А.П. Кузьменко, Н.А. Леоненко, В.И. Харченко, Н.А. Кузьменко, И.В. Силютин, И.В. Храпов // Письма в журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – Вып. 18. – С. 1-11.

9. **Пат. 2255995 Российская Федерация, МПК7 С22В011/00, С22В001/00.** Способ лазерного формообразования и обогащения благородными металлами минеральных ассоциаций / Шевкун Е.Б., Кузьменко А.П., Леоненко Н.А., Ятлукова Н.Г., Кузьменко Н.А.; заявитель и патентообладатель Институт горного дела ДВО РАН, Тихоокеанский государственный университет. – № 2003135458/02; опубл. 10.07.2005, Бюл. 2005, № 19. – 3 с.

10. **Пат. 2413779 Российская Федерация, МПК С22В11/02, В22F1/00.** Способ извлечения дисперсного золота из золотосодержащего высокоглинистого минерального сырья / Леоненко Н.А., Кузьменко А.П., Силютин И.В., Рассказов И.Ю., Секисов Г.В., Гурман М.А., Капустина Г.Г., Швец Н.Л.; заявитель и патентообладатель Институт горного дела ДВО РАН, Тихоокеанский государственный университет. – № 2010113683/02; опубл. 10.03.2011, Бюл. 2011, № 7. – 8 с.

УДК 532.612.4.082.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ТОЛЩИНЫ
НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА**

Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов,
Е.В. Воронова, О.В. Михайлова

*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 исследование зависимости показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта, нанесенной на кремневую подложку и подложку из стекла, от ее толщины.

Ключевые слова: *эллипсометрия, этиловый спирт, наноразмерные пленки, показатель преломления.*

В настоящее время эллипсометрия переживает период бурного развития. В первую очередь это связано с потребностями современной индустрии, в частности - нанотехнологии. Неоспоримые достоинства делают эллипсометрию надежным и удобным средством определения толщин слоев в слоистых наноструктурах, концентрации наночастиц в нанокompозитах, оптических свойств материалов, используемых как в микро- и наноэлектронике, так и других областях нанотехнологии.

Одним из важных преимуществ данного метода является скорость измерения. Метод оптической эллипсометрии обладает высокой чувствительностью к весьма слабым эффектам, имеющим место на границе раздела сред. Кроме того, главной особенностью метода является отсутствие возмущающего воздействия, что в совокупности с высокой чувствительностью делает его привлекательным для целого ряда применений в различных областях знаний: физике полупроводников, физики и химии поверхности, материаловедении, химии, биологии. Можно отметить еще ряд существенных достоинств этого метода делающего его крайне привлекательным. Прежде всего, универсальность данного метода исследования. Оптические константы (показатели преломления n и поглощения k), которые, в конечном счете, и определяют результат эллипсометрических измерений, есть фундаментальные характеристики вещества. Любое внешнее воздействие приводит, как правило, к изменению оптических свойств измеряемого объекта. Поэтому с помощью метода эллипсометрии можно характеризовать широкий спектр физических параметров: состав композиционных соединений, плотность инородных нановключений, структурное совершенство материала, качество границ раздела; регистрировать изменения, обусловленные

изменением температуры или воздействием электрических, магнитных, механических полей. Кроме того, разработаны методики, позволяющие применять эллипсометрию к исследованию неоднородных поверхностей: островковых и микрошероховатых с различными функциями распределения неоднородностей по размеру, случайно-неоднородных поверхностных слоев, а также процессов рождения-уничтожения локальных очагов неоднородности, поиска пространственно-временного распределения физико-химических параметров поверхностных слоев.

Эллипсометрия позволяет исследовать не только твердые, но и жидкие среды [1-3]. Помимо толщин и оптических характеристик тонких жидких пленок при помощи эллипсометрии могут быть изучены процессы, протекающие в жидких средах, например перенос носителей заряда на границе двух жидких сред [2], или разделение фаз жидких смесей в зависимости от температуры [3].

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов ψ и Δ было проведено исследование зависимости показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта, нанесенной на кремневую подложку и подложку из стекла, от толщины.

На рис. 1 показаны зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , этилового спирта, нанесенного на предметное стекло. Черная кривая соответствует полученным экспериментальным данным, зеленая кривая – расчетные данные для определения показателя преломления и коэффициента поглощения (в наших экспериментах получены следующие значения для $n=1,3512$ и $k=0,0086$ соответственно).

На рис. 2 видно, что при уменьшении толщины слоя этилового спирта абсолютное значение $\tan\psi(L)$ уменьшается, в то время как абсолютное значение $\cos\Delta(L)$ увеличиваются. Кривые имеют, в основном, равномерную структуру по всей длине, без резких скачков и пиков. На графике хорошо заметно, что при уменьшении толщины слоя, кривые четко разделяются, не пересекаясь между собой.

На рис. 3-4 показаны полученные зависимости показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на предметном стекле и кремневой подложке. Для данной системы наблюдается рост показателя преломления с ростом толщины пленки, по-видимому, вплоть до макроскопического значения. В случае замены подложки на кремневую наблюдаемая зависимость показателя преломления от толщины принципиально меняется, при этом полученный результат в целом совпадает с данными для системы $Si - SiO_2$, полученными в работе [4].

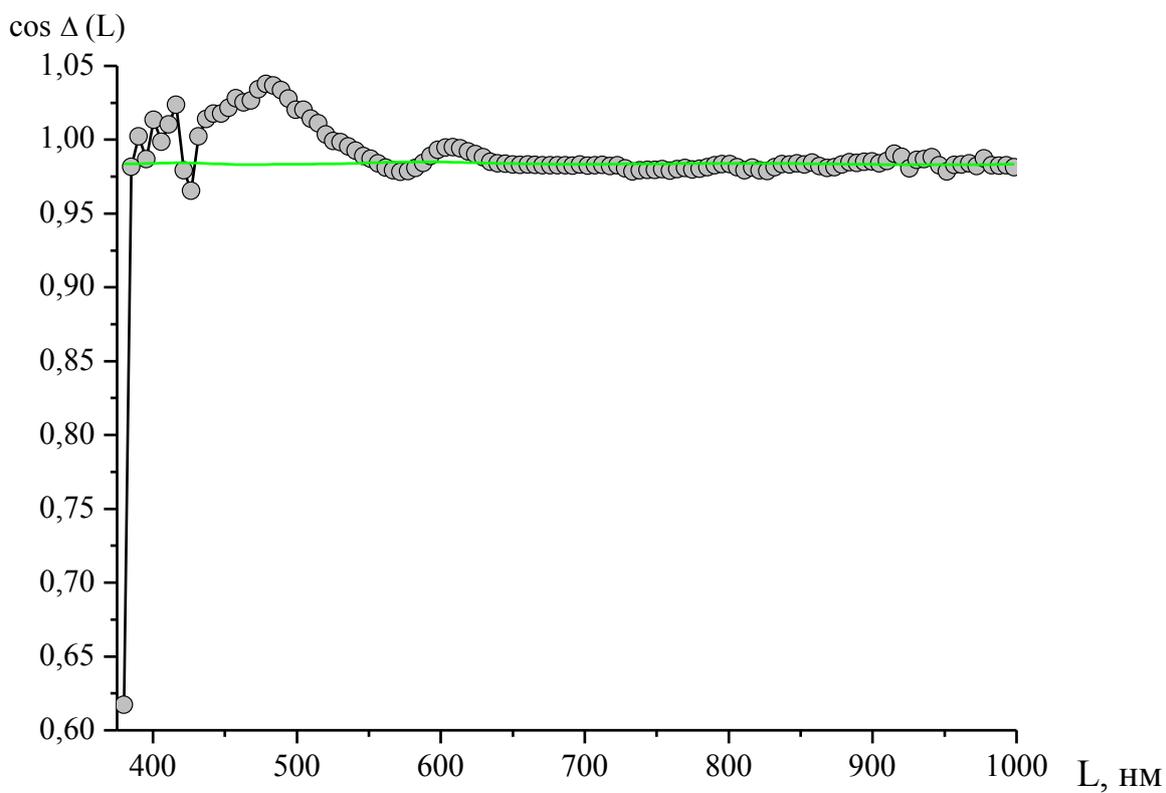
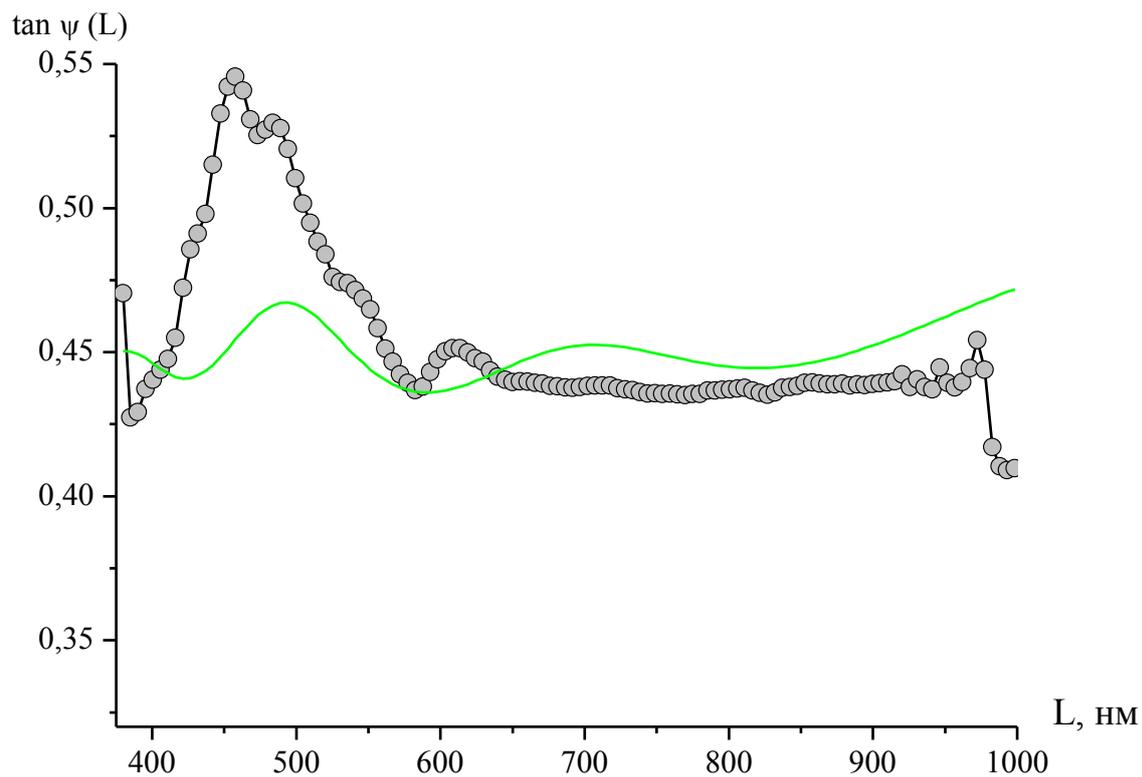


Рис. 1. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , этилового спирта, нанесенного на предметное стекло

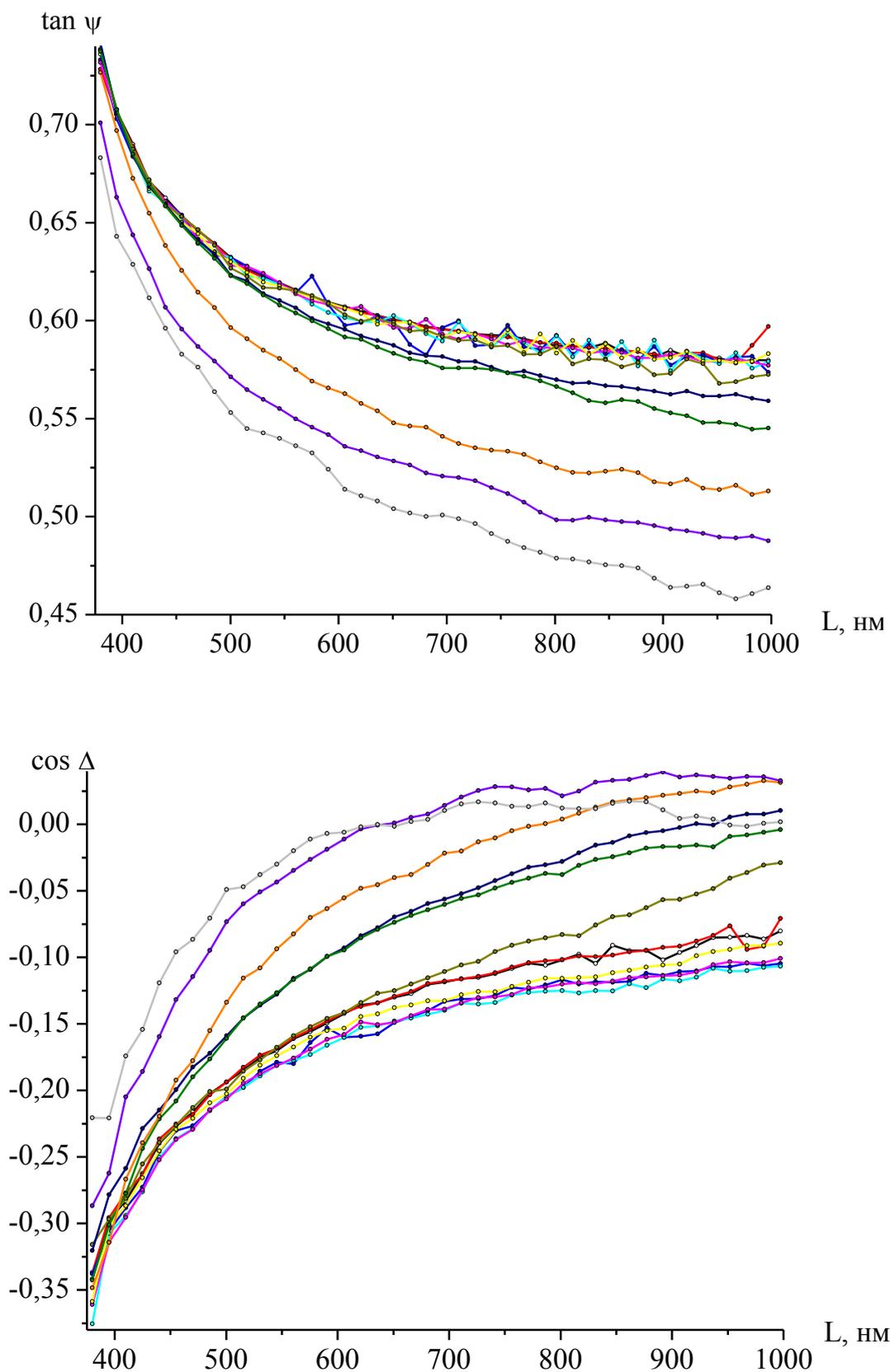


Рис. 2. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , слоев различной толщины этилового спирта на кремниевой подложке

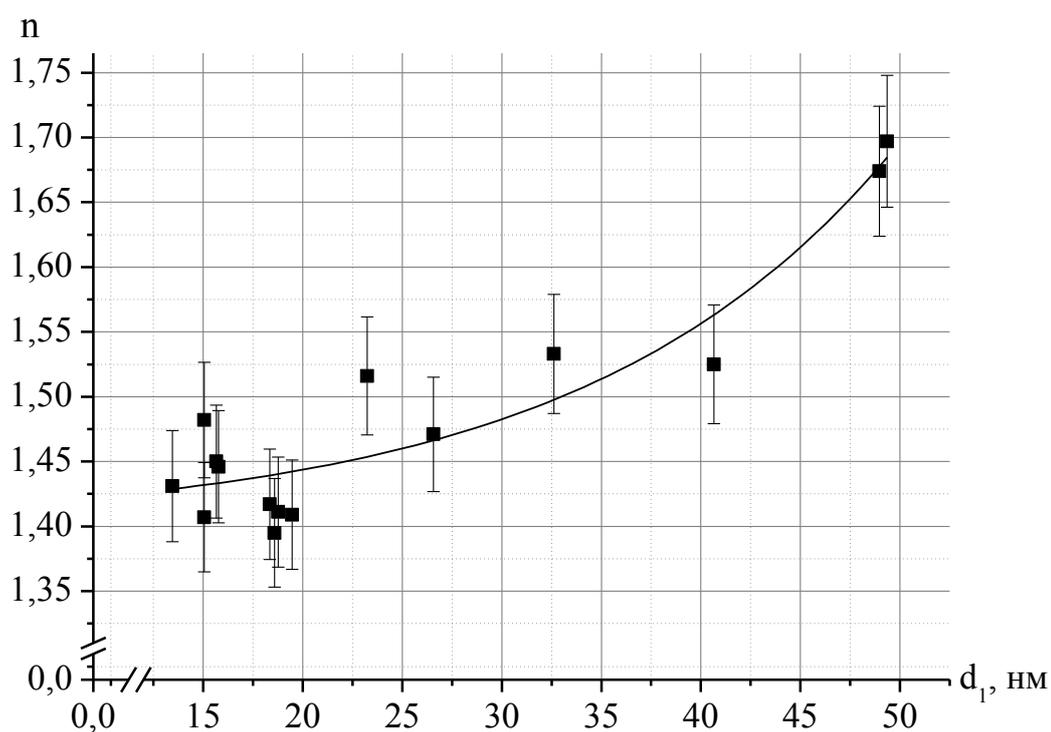


Рис. 3. Зависимость показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на предметном стекле. Погрешность измерений составляет 3%

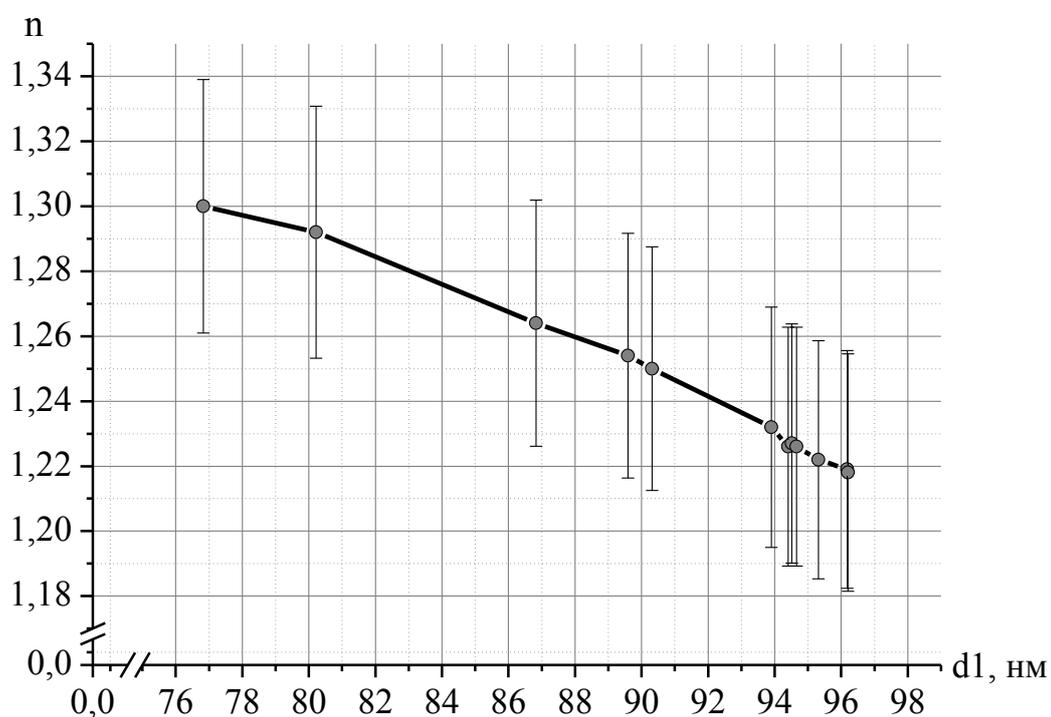


Рис. 4. Зависимость показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на кремневой подложке. Погрешность измерений составляет 3%

Монотонный рост эффективного показателя преломления свидетельствует о систематической составляющей, не связанной со

случайными ошибками. Это, по-видимому, определяется наличием некоторого переходного слоя на границе раздела пленка-подложка. При этом в работе [5] увеличение показателя преломления выходит из области ошибок измерения. Видимо, это обусловлено большей толщиной переходного слоя, образующегося в экспериментах [5] при высокотемпературном окислении кремния. В настоящей работе пленки получены при более низкой (комнатной) температуре.

Относительно кремневой подложки необходимо отметить, что подобного рода системы достаточно часто находят свое применение в микро- и нанoeлектронике. В частности уменьшение размеров рабочих элементов в микросхемах вызвало новый интерес к углеродным и углеводородным пленкам со стороны электронной промышленности. Например, в работе [6] было проведено определение толщины и показателя преломления углеводородных плёнок, полученных при напылении паров этилового спирта на кремниевую подложку с температурой до 670K с помощью ионного источника с азимутальным дрейфом электронов. После измерений эллипсометрических параметров, обработки этих данных с помощью номограммы получены толщина и показатель преломления в различных областях пленки. Средние значения показателя преломления и толщины соответственно составили $n=1,92\pm 0,11$ и $d=30\pm 2$ нм.

Отметим также, что к настоящему времени разработана технология [7] неразрушающего способа контроля структурных дефектов диэлектрических пленок, которая может быть использована в микро- и нанoeлектронике для оценки качества слоев диоксида кремния, выращенных на кремниевых подложках. Технический результат данного изобретения - повышение чувствительности и скорости выполнения эллипсометрического контроля пористости пленок диоксида кремния. Технический результат достигается тем, что по способу контроля дефектности пленок диоксида кремния на кремниевых подложках путем регистрации изменений показателя преломления пленки, измеряемого эллипсометрическим методом при нормальных условиях и нагреве структуры до $350-400\text{K}$, перед измерениями структуру выдерживают в течение 10–15 мин при температуре $320-350\text{K}$ в этиловом спирте. Положительный результат при реализации такого способа достигается благодаря тому, что выдержка структур перед эллипсометрическими измерениями в подогретом до $320-350\text{K}$ этиловом спирте сопровождается заполнением имеющихся в пленке диоксида кремния пор спиртом, показатель преломления которого равен 1,3613, т. е. увеличивающим эффективный (интегральный) показатель преломления пленки на величину, пропорциональную плотности исходных пор. Насыщение

пористой пленки спиртом при повышенной температуре и последующее охлаждение перед началом измерений на эллипсометре до комнатной приводят к увеличению внутреннего давления в заполненных спиртом порах, которое компенсирует частично сжимающие механические напряжения в диэлектрическом слое, действующие со стороны кремниевой подложки. Это также увеличивает эффективный показатель преломления пленки и в случае высокой пористости (более 100 пор/см²), такое приращение показателя преломления регистрируется на эллипсометре при комнатной температуре.

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. Для случая жидких наноразмерных пленок из веществ, скорость испарения которых высока, время измерения является определяющим фактором при выборе метода исследования.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и гранта РФФИ (проект № 12-03-31593).

Библиографический список:

1. **Weir, K.** Dynamic measurement of thin liquid film parameters using high-speed ellipsometry / K. Weir, P.V.P. Yupapin, R. Chitaree, A.W. Palmer, K.T.V. Grattan // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 1998. – V. 65. – № 1. – P. 19-22.
2. **Webster, R.D.** In situ electrochemical-ellipsometry studies of charge-transfer processes at the liquid/liquid interface / R.D. Webster, D. Beaglehole // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V.2. – P. 5660-5666.
3. **Hasunuma, R.** Nonuniformity in Ultrathin SiO₂ on Si(111) Characterized by Conductive Atomic Force Microscopy / R. Hasunuma, J. Okamoto, N. Tokuda, K. Yamabe // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 43. – P. 7861-7865.
4. **Kalnitsky, A.** Measurements and modeling of thin silicon dioxide films on silicon / A. Kalnitsky, S.P. Tay, J.P. Ellul, S. Chongsawangvirod, J.W. Andrews, E.A. Irene // *Journal of Electrochemical Society*. – 1990. – V. 137. – P. 234-238.
5. **Hirtz, A.** The surface profile of aqueous solutions of an amphiphile near liquid/liquid phase separation probed by ellipsometry / A. Hirtz, G.H. Findenegg // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. – V. 8. – P. 9541-9545.
6. **Любинская, Р.И.** Определение четырех параметров системы изотропная пленка – ориентированный одноосный кристалл / Р.И. Любинская, А.С. Мардезов, К.К. Свитащев, Т. Хасанов // *Оптика и спектроскопия*. – 1988. – Т. 65. – Вып. 3. – С. 632-636.
7. **Григорьева, Т.И.** Эллипсометрическое определение толщины титана для цепей волноводной оптики / Т.И. Григорьева, К.К. Зилинг, А.С. Мардезов, Т. Хасанов // *Препринт 3-85*. – ИФП СО РАН. Новосибирск, 1985. – 10 с.

УДК 544.77.052.2+536.42

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОАЛЕСЦЕНЦИИ
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков,
В.А. Хашин

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

Аннотация: Проведено моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц золота методом Монте-Карло. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что в ряде случаев коалесценция наночастиц может происходить при более низкой температуре, чем температура фазового перехода кристалл-жидкость для данного размера наночастиц. Кроме того, при определенных расстояниях между наночастицами в начальной конфигурации коалесценция вообще не происходит.

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

Известно [1], что важным фактором, определяющим распределение частиц по размерам, который приводит к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц, является коалесценция частиц. Кроме того, коалесценция является одним из базовых процессов в порошковой металлургии. Соответственно, можно ожидать, что спекание порошков, представленных наноразмерными частицами, будет характеризоваться рядом специфических закономерностей. Сделанный вывод подтверждается имеющимися экспериментальными данными [2,3]. Исследование формы и размеров ультрадисперсных порошков металлов, например, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, значительно усложняется именно из-за склонности их наночастиц к коалесценции. Явление коалесценции наночастиц металлов является следствием поверхностной диффузии мгновенно переводящей материал частиц в «квазирасплавленное» состояние. Эксперименты по спеканию наночастиц металлов показывают, что явление коалесценции является одной из причин огромной скорости и величины усадки, а также создания «разнозернистости» в структуре спекаемого материала на основе ультрадисперсных металлов [4].

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл ↔ расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых

превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл \leftrightarrow расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в нанoeлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур, оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов.

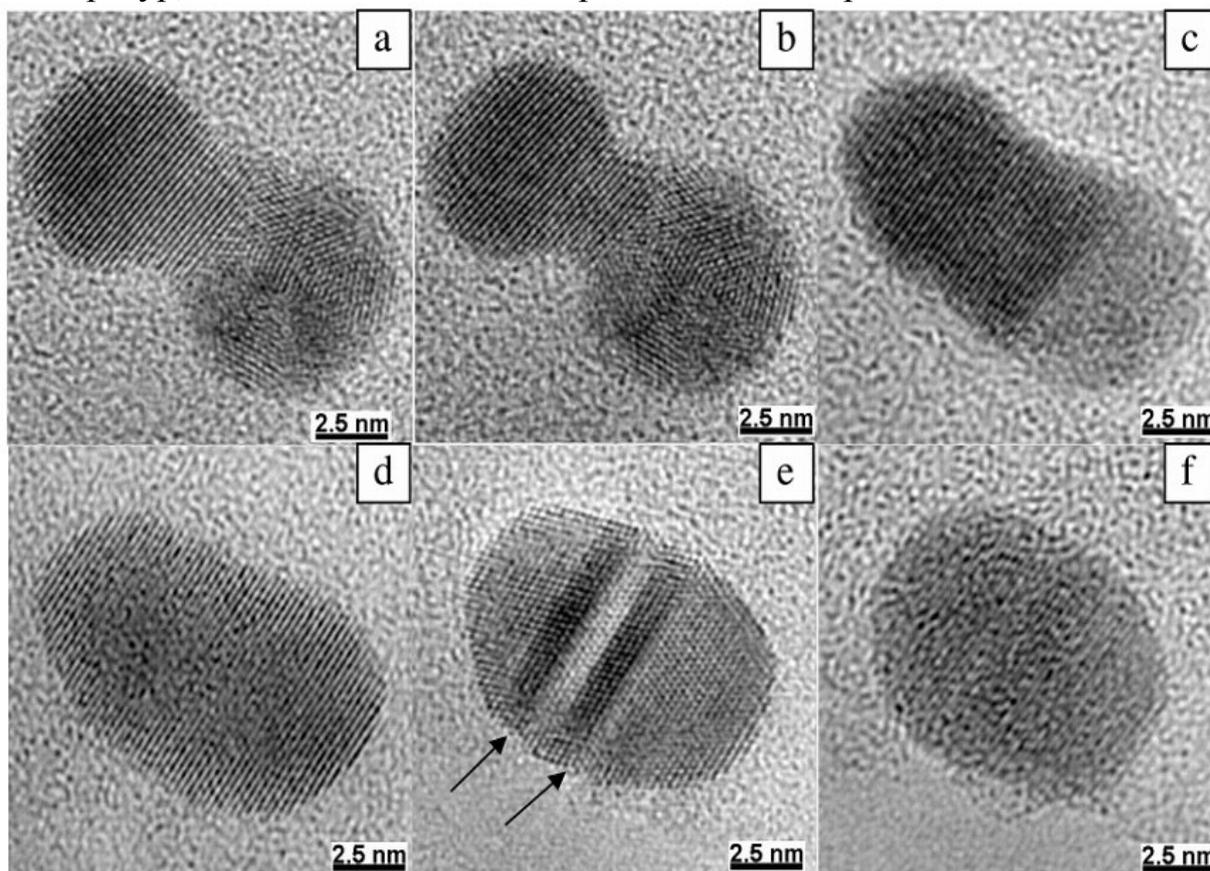


Рис. 1 Коалесценция между наночастицами *Au* с различной кристаллической структурой. (a,b) формирование перешейка на контактных поверхностях, наблюдается выравнивание плоскостей в прямоугольнике. (c) плоскости выравниваются между этими частицами и перешеек (манжета) расширяется. (d) плоскости полностью выровнялись и «пустоты», образованные перешейком, исчезают. (e) начинают появляться дефекты плоскости в результате напряжения в новой структуре. (f) в сформированной структуре напряжения уменьшились, структурные дефекты не наблюдаются

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. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала [5-7]. Обычно для этого используются

экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [8]. Как и другие металлические потенциалы, он является многочастичным и зависит от локальной плотности.

В данной работе для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [8], был применен метод Монте-Карло. Для построения атомистической модели наночастиц металла диаметра D был использован следующий алгоритм:

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

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 . Для атомов золота параметры потенциала $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$ взяты из работы [8].

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [9], построенная на основе алгоритма Метрополиса [10]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций 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

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

где ΔU – разность полных энергий, соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум 10^5 МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления, после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один

атом) внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица - пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости $c_v = (\partial U / \partial T)$ [11]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. Кроме того, для идентификации фазового перехода возможно изучение такой важной структурной характеристики как первое координационное число Z_1 , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема v . Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение данной величины по всем N атомам, содержащихся в нанокластере. Для этого вычисляется количество соседей в первой координационной сфере a_i , а далее используя соотношение $\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N a_i / N$, вычисляется среднее значение первого координационного числа. Очевидно, что среднее значение координационного числа должно, как и потенциальная часть внутренней энергии, в момент фазового перехода испытывать скачек.

Для исследования внутренней структуры кластера, а также для определения характера перехода, нами были рассчитаны корреляционные радиальные функции до и после точки плавления кластеров, а так же после коалесценции. Как видно из рисунка 2 (черная кривая) до плавления система обладала высокой степенью упорядочения, что характеризуется серией узких, ярко выраженных пиков, положения которых отвечает характерным расстояниям гранецентрированной кристаллической решетки. После плавления (красная кривая на рис. 2), в корреляционной функции сохраняется положение только первого пика. Остальные пики при этом «размываются» и $g(r)$ демонстрирует поведение характерное для жидкого состояния, когда наблюдается серия быстро затухающих максимумов, что отвечает ближнему порядку.

На рис. 3,4 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота одинакового размера в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. Анализ показывает, что в случае, когда нанокластеры в начальной конфигурации соприкасаются (см. рис. 3 нижняя кривая), формирование манжеты при коалесценции начинается сразу, о чем свидетельствует падение (по абсолютной величине) и в дальнейшем, при некоторой температуре, наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, при этом если первоначальное расстояние между нанокластерами составляет 1,2 нм

(см. рис. 3 верхняя кривая), то коалесценция не происходит, а наблюдается только фазовый переход кристалл – жидкость, положение которого определяется числом атомов в кластере с учетом размерной зависимости температуры плавления [12,13]. Для расстояния между наночастицами 0,6 нм и 0,9 нм (см. рис. 4) сначала наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, дальше происходит коалесценция наночастиц с формированием манжеты.

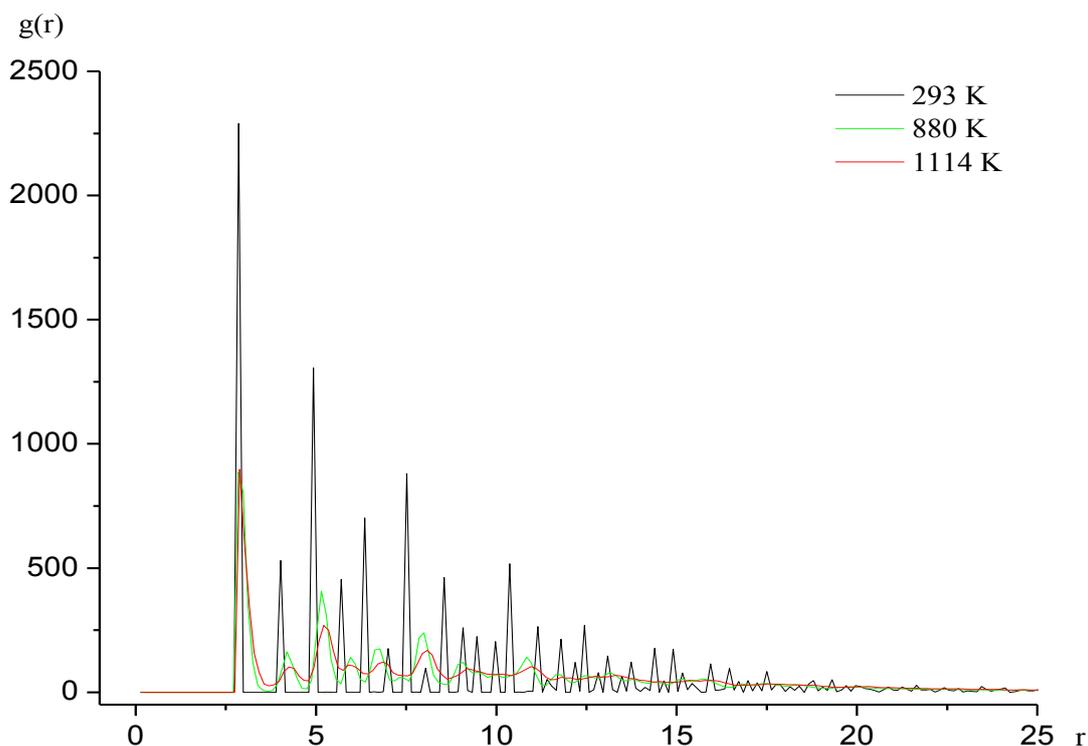


Рис. 2. Корреляционные радиальные функции нанокластера Au_{381} , (до плавления – черная кривая, после коалесценции – зеленая кривая, после плавления – красная кривая). Дистанция между наночастицами 0,0 нм

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

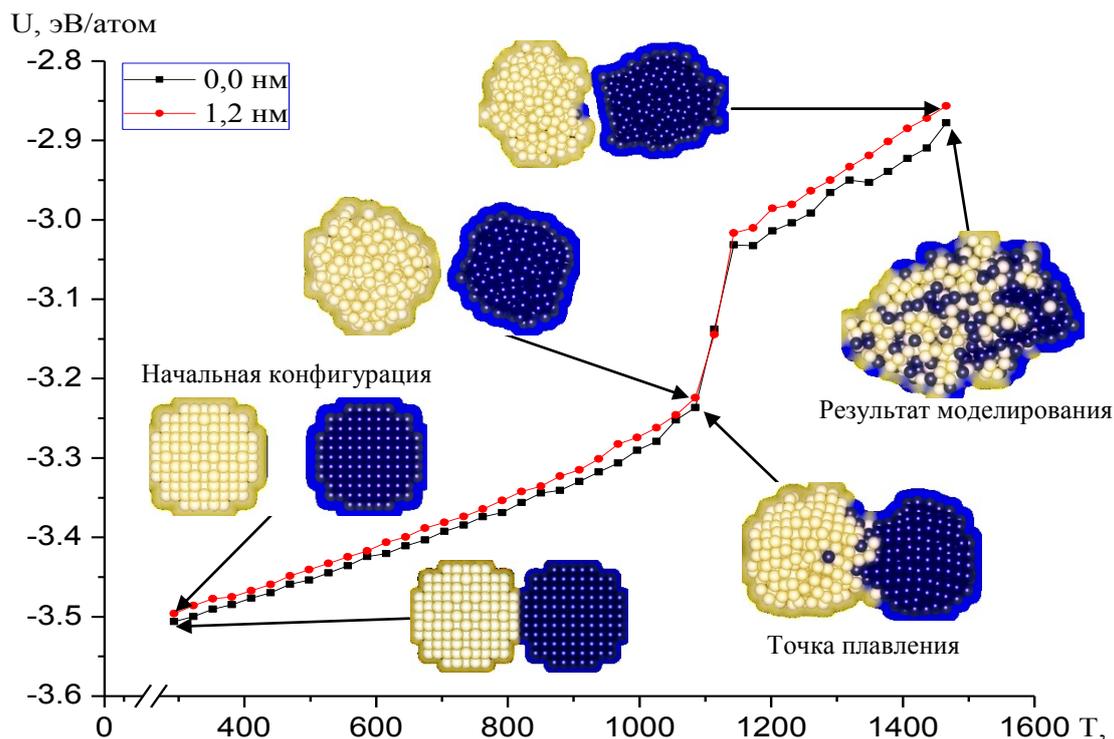


Рис. 3. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров Au_{381} , для различных значений первоначального расстояния между частицами. На рисунке показаны мгновенные конфигурации атомов

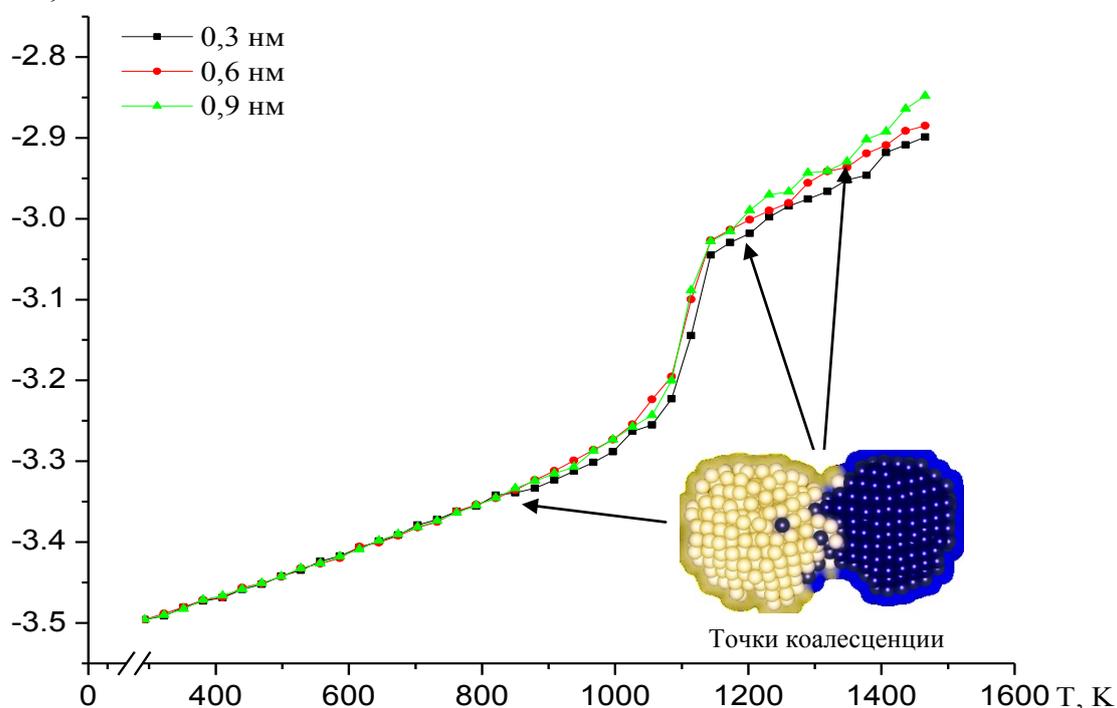


Рис. 4. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров Au_{381} , для различных значений первоначального расстояния между частицами. На рисунке показаны мгновенные конфигурации атомов

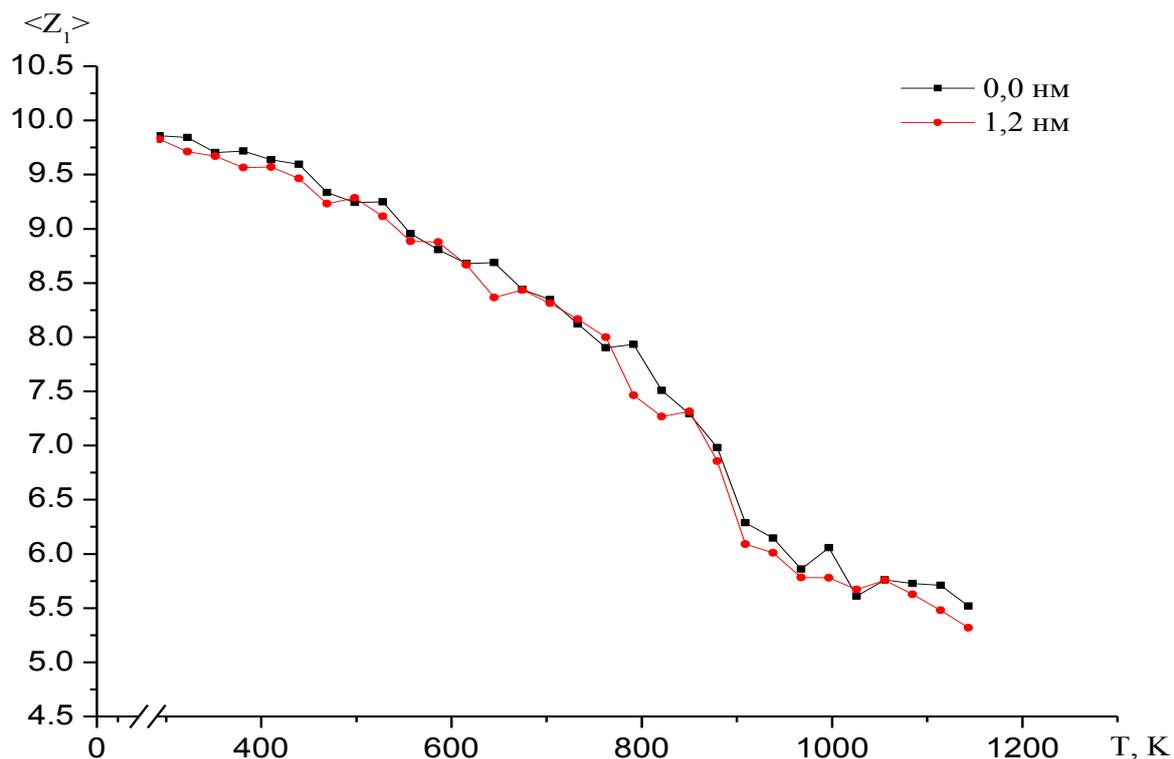


Рис. 5а. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа кластеров Au_{381} при различных значениях расстояния между частицами

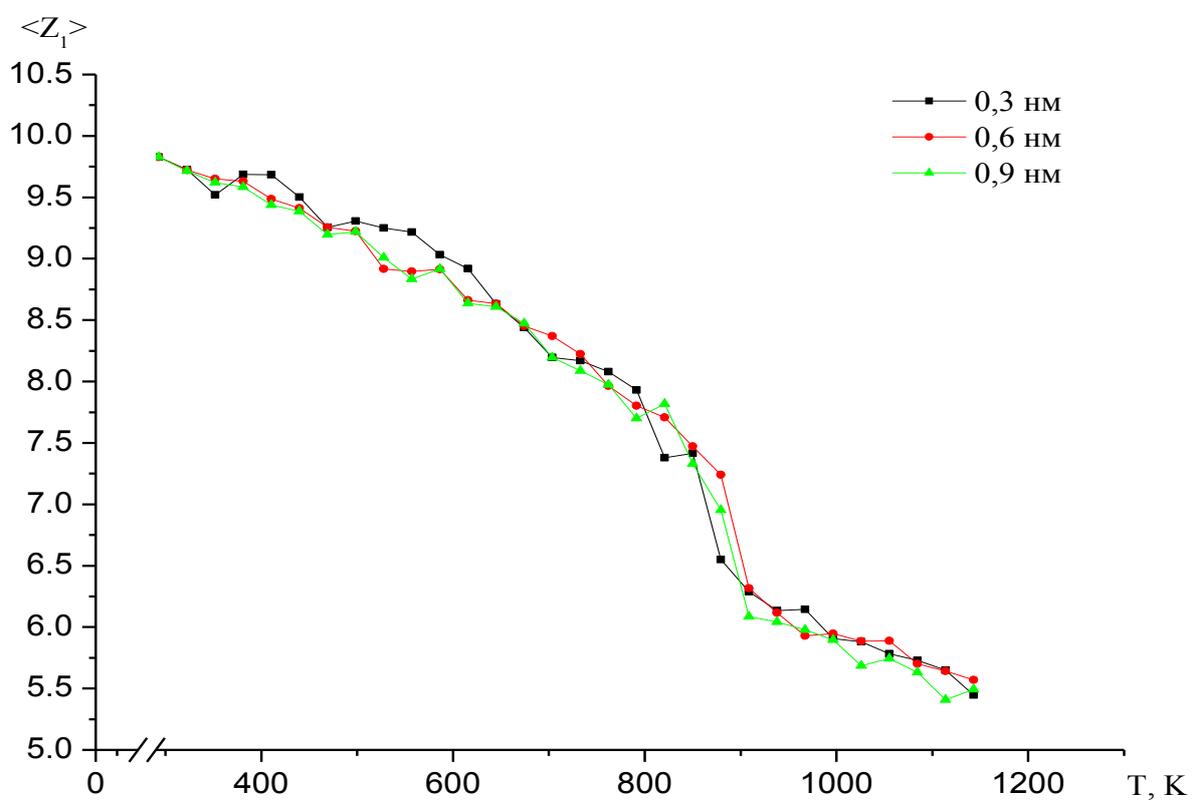


Рис. 5б. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа кластеров Au_{381} при различных значениях расстояния между частицами

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

Вещество	N	T_{melt}, K	$d, \text{Å}$	T_{coal}, K
<i>Au</i>	158	938	0	293
			3	850
			6	850
			9	-
			12	-
	531	1026	0	323
			3	967
			6	792
			9	1143
			12	-
	762	1085	0	850
			3	850
			6	1114
			9	1349
			12	-
	918	1114	0	880
			3	1085
			6	1173
			9	-
			12	-

По-видимому, это связано с тем, что в зону контакта входят те наночастицы, расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала ($< 6 \text{ Å}$ [14]). Заметим, что благодаря своему короткодействующему характеру металлическое взаимодействие проявляется в зоне непосредственного контакта наночастиц и отвечает только за их слипание. Последнее означает, что вид металлического потенциала не влияет на особенности взаимного упорядочения наночастиц. В частности, в работе [9] потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц в первом приближении представлена в виде простой формулы, куда входит среднее число атомов N на поверхности наночастиц в зоне контакта и расстояние между поверхностями наночастиц Δr :

$$U(\Delta r) = N(N-1)g \exp(-P \frac{\Delta r}{D}) - N \sqrt{(N-1)\zeta^2 \exp(-Q \frac{\Delta r}{D})}. \quad (3)$$

Число N может быть легко установлено из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц. Расстояние между поверхностями определяется как дистанция между ближайшими внешними атомами, принадлежащими разным частицам.

Наночастицы могут обладать широким спектром свойств, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники. Например, наночастицы, которые рассматриваются для использования в качестве средств доставки лекарств, как материалов непроницаемых для излучения и в качестве катализаторов в химических реакциях. Тем не менее, в процессе обработки или использования, наночастицы имеют сильную тенденцию к агломерации и сливаются, что приводит к значительным изменениям в их поведении и свойствах. Для того чтобы понять процесс формирования манжеты, авторы [15] предположили, что на ранней стадии, рост манжеты происходит за счет уменьшения химического потенциала в точке контакта частиц (см. рис. 6). Возможными механизмами переноса массы для роста манжеты являются межзеренная диффузия, поверхностная диффузия и диффузия решетки, а также деформация наночастиц. При этом авторы [15] сфокусировали свое внимание на механизмах диффузии, так как именно она, вероятно, играет основную роль в росте манжеты. В самом деле, маловероятно, что процесс пластической деформации внесет существенный вклад в рост манжеты ГЦК наночастиц, с учетом достаточно большого напряжения, необходимого для пластической деформации в такой наночастице [16].

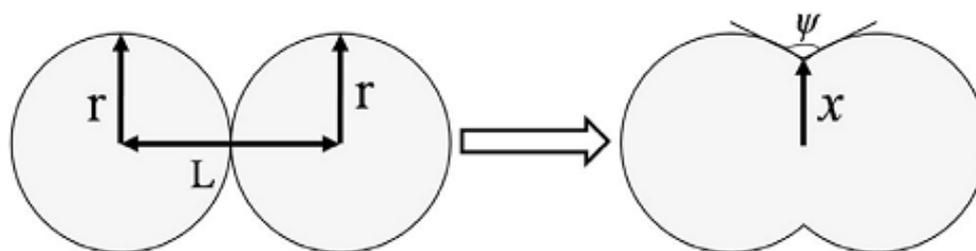


Рис. 6. Схема спекания двух сферических частиц, r – радиус частиц, L – расстояние от центра до центра, x – радиус манжеты, ψ – двугранный угол

Измерение двугранного угла манжеты позволяет рассчитывать движущую силу при коалесценции и определяет начало укрупнения частиц. В состоянии равновесия, выражение для двугранного угла имеет вид

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos \frac{\psi}{2}, \quad (4)$$

где γ_{gb} – энергия границы кристалла, γ_s – поверхностная энергия. Очевидно, что рост манжеты происходит до тех пор, пока $\psi < \psi_{eq}$, тогда как укрупнение при движении границы кристалла будет происходить до тех пор, пока двугранный угол не достигнет своего равновесного значения, что происходит на последних стадиях спекания (см. рис. 7).

В Таблице 2 представлены параметры двух наночастиц Au_{381} в процессе коалесценции. Видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результата коалесценции, не происходит.

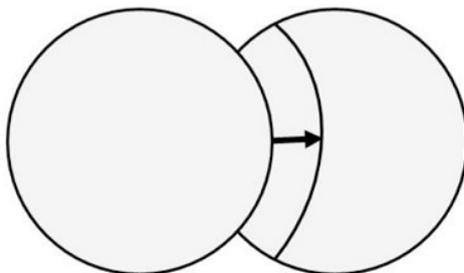


Рис. 7. Схематическое изображение искривления управляемой движением границы во время более поздней стадии спекания.

Таблица 2. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для двух наночастиц Au_{381} в окрестности температуры плавления

Величина	$d = 0 \text{ \AA}$	$d = 3 \text{ \AA}$	$d = 6 \text{ \AA}$	$d = 9 \text{ \AA}$	$d = 12 \text{ \AA}$
x/r	0,6	0,61	0,64	0,68	-
ψ , (град)	117,69	120,33	142,1	143,77	-
γ_{gb} / γ_s	1,03	0,99	0,65	0,62	-

Нами также было проведено моделирование процесса коалесценции различных по размеру наночастиц золота ($N_1 = 43$, $N_2 = 675$). Результаты моделирования, а также значения двугранного угла представлено в Таблицах 3, 4. Анализируя мгновенные конфигурации, можно сделать вывод о том, что в случае если первоначальная конфигурация атомов соответствует отсутствию зазора между частицами, то первоначально формируется манжета с двугранным углом $\psi = 139^\circ$. При последующем увеличении температуры происходит «перетекание» вещества частицы с меньшим количеством атомов, двугранный угол в этом случае постепенно растет и достигает, по-видимому, своего максимального значения ($\psi = 173^\circ$). При температуре порядка $1140K$ и выше теряет смысл говорить о наличии манжеты между частицами, поскольку фактически произошло полное спекание частиц.

Для случая, когда в начальный момент времени конфигурация системы предполагает наличие зазора между наночастицами, манжета формируется при более высокой температуре. «Эффективная длина»

манжеты, будет несколько больше, чем в первом случае, а соответственно величина двухгранного угла, в момент формирования манжеты, несколько меньше $\psi = 113^\circ$. При этом, спекание частиц происходит при более высокой температуре, порядка 1090K и предельное значение двухгранного угла, для данного случая, имеет значение ниже, чем в первом случае $\psi = 154^\circ$.

Таблица 3. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции двух различных по размеру наночастиц золота (начальная конфигурация – частицы соприкасаются друг с другом)

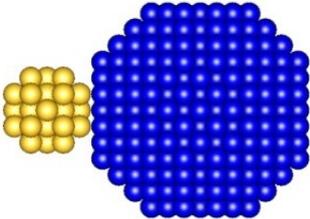
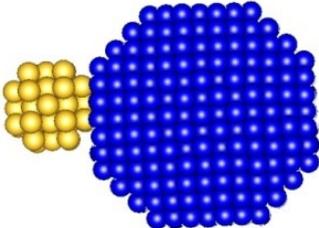
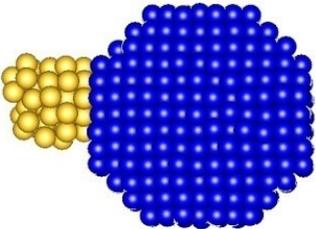
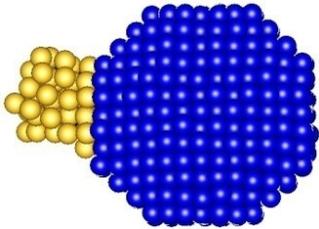
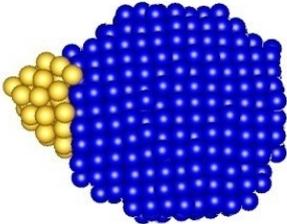
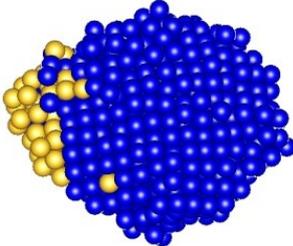
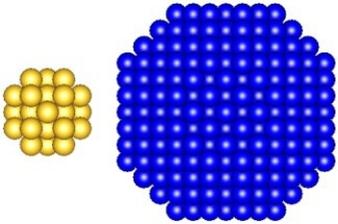
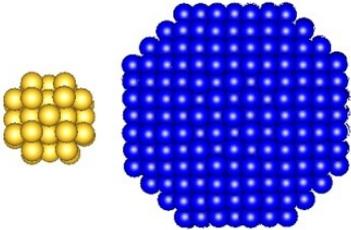
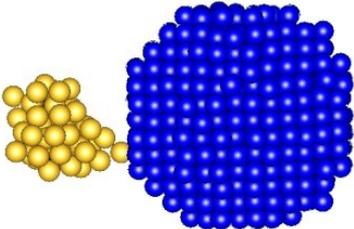
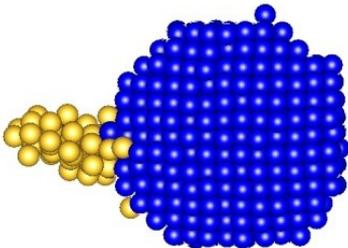
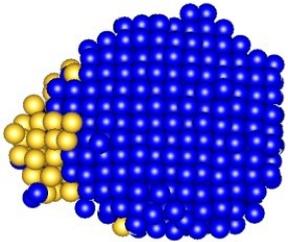
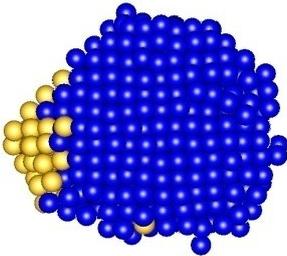
<p>$T = 293\text{K}$</p>  <p align="center">-</p>	<p>$T = 410\text{K}$</p>  <p align="right">$\psi = 139^\circ$</p>
<p>$T = 762\text{K}$</p>  <p align="center">$\psi = 132^\circ$</p>	<p>$T = 880\text{K}$</p>  <p align="right">$\psi = 123^\circ$</p>
<p>$T = 1026\text{K}$</p>  <p align="center">$\psi = 173^\circ$</p>	<p>$T = 1143\text{K}$</p>  <p align="center">-</p>

Таблица 4. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции двух различных по размеру наночастиц золота (начальная конфигурация – расстояние между частицами равно 0,3 нм)

$T = 293K$  -	$T = 410K$  -
$T = 938K$  $\psi = 113^\circ$	$T = 997K$  $\psi = 154^\circ$
$T = 1085K$  -	$T = 1143K$  -

Необходимо также отметить, что в процессе плавления и коалесценции существенным образом меняется структура частицы с меньшим числом атомов, притом, что ядро более крупной частицы может оставаться достаточно упорядоченным вплоть до окончания процесса предплавления. При этом очевидным является тот факт, что восстановление структуры, в случае охлаждения, будет иметь иные

закономерности, нежели те, которые наблюдаются при плавлении и последующей кристаллизации одиночных наночастиц [17].

На основе моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло, с использованием потенциала Гупта, для нанокластеров золота получены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии процессов плавления и коалесценции, анализ которых позволил получить соответствующие размерные зависимости для температур плавления и коалесценции, при различных значениях расстояния между нанокластерами. Были установлены температурные границы коалесценции нанокластеров золота в зависимости от расстояния между частицами, при этом отмечено, что с увеличением расстояния между частицами температура коалесценции растет. Для идентификации фазового перехода, также были получены температурные зависимости среднего первого координационного числа. При этом температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают.

Полученные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации позволяют оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии. С ростом относительного размера манжеты, отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результата коалесценции, не происходит.

Характер коалесценции существенно различных по размеру частиц показывает, что геометрические размеры манжеты (двугранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации. Кроме того, от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и при поддержке РФФИ (грант № 12-03-31593).

Библиографический список:

1. Дзидзигури, Э.Л. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Ленина, Е.Н. Сидорова // Перспективные материалы. – 2000. – № 6. – С. 87-92.

2. **Olynick, D.L.** In-situ ultrahigh vacuum transmission electron microscopy studies of nanocrystalline copper / D.L. Olynick, J.M. Gibson, R.S. Averback // *Material Science and Engineering*. – 1995. – V. A204. – P. 54-58.
3. **Stowell, M.J.** Epitaxial growth / M.J. Stowell, J.M. Matthews. – New York: Academic Press. – 1975. – V. 1. – P. 437.
4. **Андриевский, Р.А.** Изменение физических свойств при спекании / Р.А. Андриевский // *Процессы массопереноса при спекании*. – Киев: Наукова Думка. – 1987. – С. 100-106.
5. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
6. **Guevara, J.** Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – № 15. – P. 11509-11516.
7. **Chamati, H.** Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolaou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – P. 8399-8407.
8. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
9. **Жеренкова, Л.В.** Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 753-765.
10. **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.
11. **Yu, X.** Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B*. – V. 52. – № 3. – P. 2102-2106.
12. **Соколов, Д.Н.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
13. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
14. **Komarov, P.V.** Computer simulation of the assembly of gold nanoparticles on DNA fragments via electrostatic interaction / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // *Journal of Chemical Physics* – 2008. – V. 128. – № 15. – P. 124909-1-124909-11.
15. **Asoro, M.A.** Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: *in situ* observation by aberration-corrected HAADF STEM / M.A. Asoro // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – P. 025701-1-025701-6.
16. **Shan, Z.W.** Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals / Z.W. Shan, R.K. Mishra, S.A.S. Asif, O.L. Warren, A.M. Minor // *Nature Materials*. – V. 7. – P. 115-119.
17. **Соколов, Д.Н.** Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров; под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.* – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2010. – Вып. 2. – С. 129-138.

УДК 538.245

АНАЛИЗ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ $Sm(Co, Cu)_5$ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Ю.В. Кузнецова, Н.П. Супонев, О.Б. Дегтева, Э.Л. Айриян
Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35
kuznecova_y_v@mail.ru

Аннотация: Исследован рельеф поверхности псевдомонокристаллов сплавов $Sm(Co, Cu)_5$ методами атомно-силовой микроскопии. Проведен анализ полученных изображений поверхностной микроструктуры образцов с помощью программного обеспечения сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47.

Ключевые слова: микроструктура, сканирующая зондовая микроскопия, редкоземельные интерметаллиды.

Интерметаллические соединения $R(Co_{1-x}, Cu_x)_5$ являются интересными объектами для исследования, так как на их основе получены высокоэффективные постоянные магниты типа $(R, Sr)(Co, Cu, Fe)_z$. Известно, что тонкая микроструктура сплавов $R(Co_{1-x}, Cu_x)_5$ формируется по механизму спинодального распада [1-3]. Структурные неоднородности в них представляют собой микрообласти, обогащенные и обедненные медью относительно среднего состава по меди. Локальные вариации концентрации меди оказывают сильное влияние на величину фундаментальных физических характеристик таких областей, что приводит к вариациям обменного параметра и констант магнитокристаллической анизотропии, а, следовательно, к большим градиентам плотности энергии доменных границ. Это и является причиной высококоэрцитивного состояния сплавов. Величина коэрцитивного поля в сплавах с Sm зависимости от содержания меди варьируется от 1 до 30 кЭ. Основным механизмом магнитного гистерезиса в данных сплавах является задержка смещения доменных границ на структурных неоднородностях, формирующихся в процессе спинодального распада.

Методами оптической микроскопии исследовать такую микроструктуру невозможно, поскольку размеры неоднородностей сопоставимы с пределом разрешения метода. В то же время, с помощью атомно-силовой микроскопии можно получить качественные картины распределения неоднородностей в материале и оценить их форму, плотность и распределение по размерам.

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы $SmCo_{5-x}Cu_x$ ($x = 0,5 - 3,0$), ранее подвергшиеся гомогенизирующим отжигам при температуре $1100^\circ C$ в течение 5 часов. Монокристаллические образцы получали из крупных зерен поликристаллических слитков путем

механической обработки. Проведенное исследование методом рентгеновской дифрактометрии образцов показало, что образцы находятся в однофазном состоянии. Все максимумы на дифрактограмме соответствуют структурному типу $CaCu_5$.

Перед наблюдением микроструктуры изготавливались металлографические шлифы образцов каждого состава, которые далее подвергались электрохимическому травлению. Исследования микроструктуры сплавов $Sm(Co_{1-x}, Cu_x)_5$ проводились на установке сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47 компании NT-MDT. При получении изображений поверхностной микроструктуры применялись два метода атомно-силовой микроскопии: метод микроскопии латеральных сил и метод рассогласования в контактном режиме сканирования [4].

На рис. 1 представлены изображения рельефа поверхностей образцов $SmCo_3Cu_2$. На основе анализа полученных изображений можно заключить, что в зернах отожженного сплава, как и ожидалось, формируется структура, в которой присутствуют микрообласти. Мы их идентифицировали как области, обогащенные или обедненные медью по сравнению с интегральным составом по меди твердого раствора со структурой $CaCu_5$.

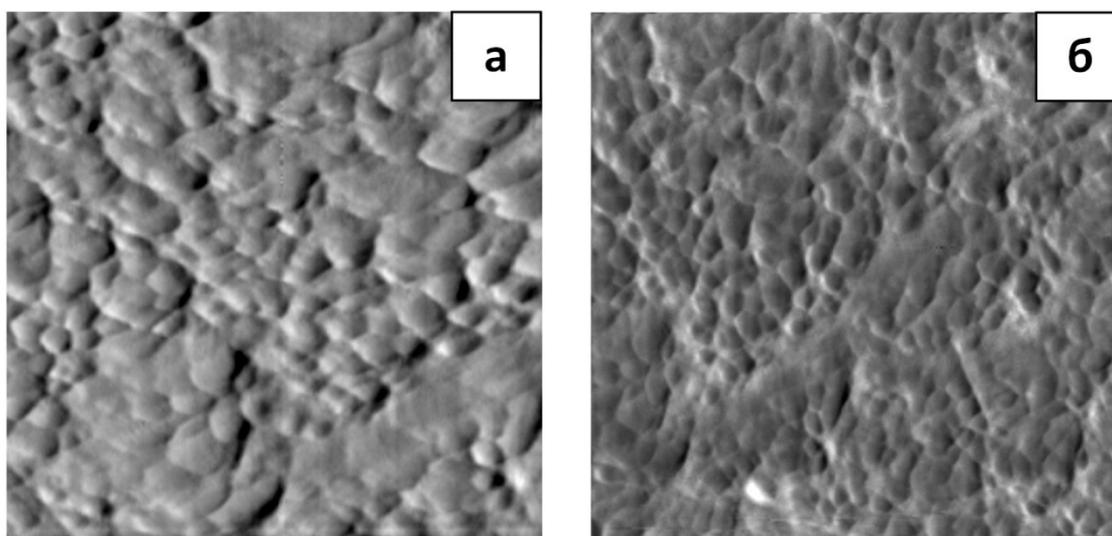


Рис. 1. АСМ–изображение рельефа поверхности, полученное на базисной плоскости шлифа отожженного образца $SmCo_3Cu_2$. Область сканирования: $2,5 \times 2,5$ мкм (а), $2,0 \times 2,0$ мкм (б)

С использованием подпрограммы «GRAIN ANALYSIS» программного обеспечения зондовых микроскопов компании NT-MDT осуществлялась статистическая обработка латеральных размеров элементов рельефа поверхности монокристаллов [5]. Этот режим

позволяет определить геометрические размеры частиц в плоскости и в объеме, аппроксимировать их известными геометрическими фигурами, такими, как прямоугольник, эллипс и прямоугольник со сопряженными углами. На основе проведенной аппроксимации определяются направление, углы и другие параметры фигур, которые выводятся на экран компьютера в виде таблицы параметров. Кроме этого, можно построить распределения (гистограммы) различных характеристик объектов, а также редактировать полученные данные. Данное приложение можно совмещать с другими инструментами-программами, что способствует получению более корректных данных.

В режиме «GRAIN ANALYSIS» расчет геометрических параметров происходит одновременно для всех выделенных объектов, вся информация выводится в таблице данных. Эти данные можно использовать для построения гистограммы по каждому из вычисленных параметров. В такой гистограмме по оси абсцисс откладываются значения выбранного параметра каждого пронумерованного объекта, а по оси ординат – количество объектов с данным значением этого параметра.

Перечисленные возможности методики были использованы в работе при анализе изображений рельефа поверхности монокристаллов сплавов $SmCo_{5-x}Cu_x$. Так для изображений рис. 1 была построена гистограмма распределения количества соответствующих микрообластей по их размерам. Она представлена на рис. 2 и свидетельствует, что наиболее вероятные размеры структурных неоднородностей находятся в интервале значений от 2 до 20 нм.

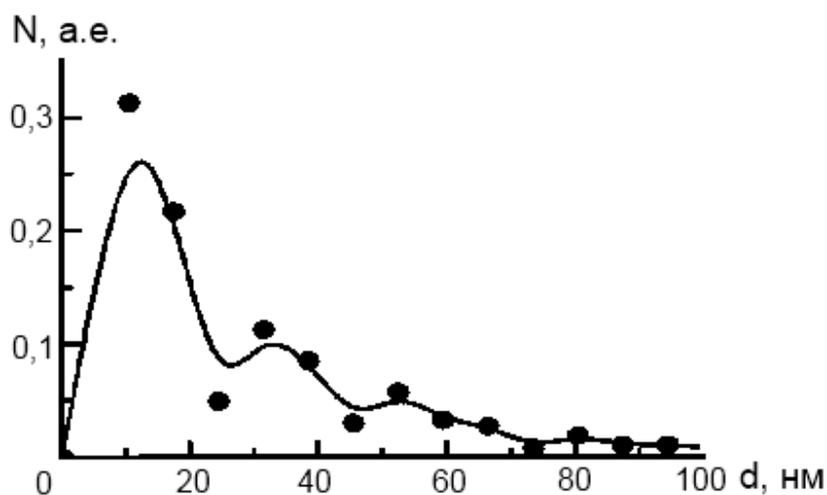


Рис. 2. Распределение по размеру структурных неоднородностей

Эти результаты согласуются с ранее проведенным анализом аналогичных изображений стандартными методами стереометрической металлографии [6]. Ранее было высказано предположение, что размеры

концентрационных микронеоднородностей сопоставимы с эффективной шириной доменной границы данных материалов. Для его проверки была определена эффективная ширина доменных границ в исследуемых сплавах. Эффективная ширина доменной границы δ_{eff} для магнетиков с одноосной магнитокристаллической анизотропией определяется как $\delta_{eff} = \pi\sqrt{A/K_1}$, где A – обменный параметр, K_1 – первая константа анизотропии. Используя известные значения [7] A и K_1 , мы установили, что $\delta_{eff} \approx 3$ нм.

Полученные данные подтверждают, что для всех исследованных составов сплавов $SmCo_{5-x}Cu_x$ значения эффективной ширины доменной границы δ_{eff} лежат в интервале наиболее вероятных значений размеров концентрационных микронеоднородностей, в соответствии с гистограммой, построенной в режиме «GRAIN ANALYSIS». Это свидетельствует о том, что выявленные с помощью атомно-силовой микроскопии структурные неоднородности в сплавах $SmCo_{5-x}Cu_x$ являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ.

Библиографический список:

1. **Бирюков, В.С.** Магнитные свойства квазибинарных соединений на основе редкоземельных металлов и кобальта: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Бирюков Виктор Сергеевич. – Калинин: КГУ, 1981 – 201 с.
2. **Estevez-Rams, E.** Microstructural evolution of $Sm(Co, Cu)_5$ alloys / Estevez-Rams E., A. Penton, S. Novo, J. Fidler, J.C. Tellez-Blanco, R. Grossinger // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – V. 283. – № 1-2. – P. 289-295.
3. **Estevez-Rams, E.** Microstructural study of high coercivity $Sm(Co, Cu)_5$ alloy / E. Estevez-Rams, J. Fidler, A. Penton, A. Valor-Reed., J.C. Tellez-Blanco, R.S. Turtelli, R. Grossinger // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 195. – № 3. – P. 595-600.
4. **Миронов, В.Л.** Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Н. Новгород: РАН ИФМ, 2004. – 114 с.
5. Grain analysis. Справочное руководство. – М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2008. – 86 с.
6. **Кузнецова, Ю.В.** Исследование рельефа поверхности монокристаллов $Gd(Co, Cu)_5$ методами атомно-силовой микроскопии / Ю.В. Кузнецова, О.Б. Дегтева, Н.П. Супонев, П.С. Салев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 11. – С. 89-94.
7. **Lectard, E.** Saturation magnetization and anisotropy field in the $SmCo_{5-x}Cu_x$ phases / E. Lectard, C.H. Allibert, R. Ballou // Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – № 10. – P. 6277-6279.

УДК 538.9

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Д.М. Кульбацкий¹, Н.М. Ушаков²

¹*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
fire-2001@mail.ru*

²*Саратовский филиал Института Радиотехники и Электроники им.
В.А. Котельникова РАН, 410019, Саратов, ул. Зеленая, 38
ntu@bk.ru*

Аннотация: В результате экспериментов исследованы композитные наноматериалы на основе сульфида кадмия и получены их коэффициенты коллимированного поглощения и коэффициент рассеяния, методом «adding-doubling». Обнаружен пик рассеивания в диапазоне 590–950 нм зависящий от размера наночастиц.

Ключевые слова: *нанокompозит, наночастица, оптические свойства, коэффициент рассеивания.*

В современной физике твердого тела широкое внимание уделяется исследованию объектов пониженной размерности. Причиной этому, возможность создания материала с уникальными свойствами, существенно отличающегося от свойств, существующих в макроскопическом (массивном) состоянии материалов. Примером может служить возможность создания просветляющих покрытий и светофильтров заранее заданного диапазона [1, 2]. Встречаются множество работ, в которых оптические исследования нанокompозитных материалов ведется с пренебрежением рассеяния света. Такой подход к исследованию нанокompозитов, на наш взгляд, не является полным по более чем трем основным критериям:

✓ Стабилизирующая матрица для нанокompозитов состоящая особенно из полимера может существенно изменять направление распространения света. Это приводит не только к увеличению длины взаимодействия оптического излучения с нанокompозитом, но и как следствие к увеличению поглощения. Сравнение нанокompозита с начальным состоянием стабилизирующей матрицы (материалом матрицы) становится невозможным из-за существенной модификации физико-механических и оптических свойств по причине наличия наночастиц.

✓ Наночастицы при малой концентрации являются центрами рассеяния оптических волн. При увеличении концентрации до среднего расстояния между наночастицами сравнимого с длиной падающего оптического излучения, появляются интерференционные эффекты, приводящие к перераспределению энергии по направлениям распространения.

✓ Серьезнее дело обстоит, когда фотоприемник ограничивает площадь приема рассеянного в нанокompозите оптического излучения. В данном случае расчет коэффициента поглощения и последующее его сравнения с вышеописанными теориями приведет к заведомо не правильному результату.

Исследованию рассеяния в неоднородных средах было уделено большое внимание в начале XX века. Для описания распространения света в оптически неоднородных средах за основу была взята теория вероятности, по аналогии с описанием теории газов. В результате расчет распространения света в такого рода средах, приводит к сложному интегро-дифференциальному уравнению переноса. Решение которого без каких либо пренебрежений является сложным или в большинстве случаев невозможным. Для упрощения анализа оптически рассеивающих сред, на данный момент существует множество альтернативных методов. В случае простой геометрии исследуемой среды и эксперимента, существует возможность строгого решения уравнения переноса излучения, независимо от величины рассеивания света. Метод «добавления-удвоения» (ДУ) («adding-doubling» метод) имеет следующие преимущества [3]:

- 1) требует минимального количества машинного времени, т.е. позволяет быстро производить вычисления;
- 2) физическая интерпретация результатов может быть выполнена на каждом шаге;
- 3) данный метод является эквивалентным для изотропного и анизотропного рассеяния (при этом не накладываются какие-либо ограничения на выбор фазовой функции).

При использовании данного метода необходимо сделать следующие предположения относительно уравнения переноса излучения, геометрии среды и эксперимента: уравнение переноса записывается в форме, не зависящей от времени; геометрия образца состоит из однородных плоскопараллельных бесконечных слоев конечной толщины; каждый слой имеет однородные рассеивающие и поглощающие свойства; поверхность образца равномерно освещается неполяризованным коллимированным или диффузным светом и образец не должен иметь внутренних источников излучения (фотолюминесценции). Термин «удвоение» в названии данного метода означает, что предполагаемые известными (для всех углов, при которых происходит падение и выход лучей из слоя) коэффициенты отражения и пропускания одного слоя могут быть использованы для нахождения коэффициентов отражения и пропускания слоя вдвое большей толщины, путем наложения друг на друга двух идентичных слоев и сложения вкладов в отражение и пропускание от каждого из слоев. Отражение и пропускание слоя произвольной толщины рассчитывается

последовательно, сначала для тонкого слоя с теми же оптическими характеристиками (однократное рассеяние), а затем путем последовательного удвоения толщины рассчитываются характеристики слоя требуемой толщины. Методика «удвоения» была предложена Ван де Хюлстом [3] для решения уравнения переноса излучения для рассеивающих сред, имеющих геометрию бесконечного слоя конечной толщины. Недостатками метода ДУ являются: невозможность расчета распределения излучения внутри исследуемой среды; ограничения, накладываемые на геометрию образца, заключающиеся в том, что образец должен иметь геометрию равномерно освещенного бесконечного слоя конечной толщины и необходимость, чтобы каждый слой был однороден по своим оптическим свойствам. Несмотря на ограничения, которые метод ДУ накладывает на геометрию образца, он весьма пригоден для итеративных вычислений, так как соотношение коэффициентов поглощения и рассеяния исследуемой среды может быть практически любым.

В качестве образцов для исследования были взяты полимерные композитные толстые пленки (80–240 мкм) на основе объемно стабилизированных наночастиц *CdS*. Синтез наночастиц осуществлялся методом термодеструкции прекурсора в расплаве полимера. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) один из массово выпускаемых полимеров. Он термопластичный, химически инертный, дешевый в массовом производстве. Кроме вышесказанного он обладает высокой степенью кристалличности более 60%. Что приводит к сильному рассеиванию света и молекулярной упорядоченности (ламель). Сульфид кадмия является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ при 300К. Это свойство *CdS*, полезное в оптоэлектронике, используется как в фоточувствительных, так и в фотогальванических устройствах. Его используют для изготовления фоторезисторов. Кроме того синтезированные красители кадмия, основанные на сульфиде кадмия, ценятся за их хорошую температурную стабильность во многих полимерах, например, инженерном пластике. Контроль размеров наночастиц осуществлялся на основе снимков сделанных методом электронной микроскопии. Оптические исследования проводились на оборудовании Lambda 950 компании «PerkinElmer» и КСВУ-2 (на базе монохроматора МДР-23) компании «ЛОМО». Расчет основных оптических параметров светорассеивающей среды, проводился методом ДУ, на открытом программном обеспечении JAD (VERSION 3.3.0) в основу которого положен метод «Adding-doubling». Начальными данными по методу «Adding-doubling» служили: оптическое пропускание (%), отражение (%) и фактор анизотропии (ПЭВД → 0,1).

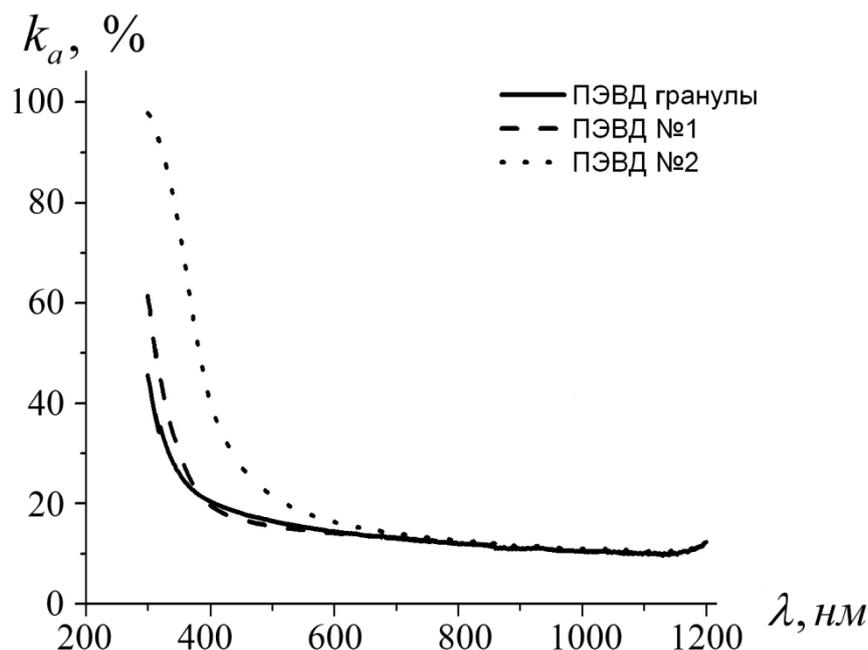


Рис. 1. Коэффициент поглощения ПЭВД (гранулы – исходный материал, № 1 и № 2 – после физико-химических воздействий, аналогичных созданию полимерного нанокompозита)

Изначально для сравнения, были исследованы функциональные зависимости коэффициента поглощения исходного материала (ПЭВД), а также после создания аналогичных физико-химических условий необходимых для стабилизации в нем наночастиц (ПЭВД подвергался расплаву в минеральном масле и к нему добавлялся прекурсор не содержащий химических веществ необходимых для образования наночастиц). Образцы № 1 и № 2 различаются различной температурой расплавленной смеси в реакторе.

На рис. 1 можно наблюдать сильное поглощение в районе 300 нм связанное с деструкцией ПЭВД. Особенно глубокая деструкция полимера происходит под влиянием ультрафиолетовых (УФ) лучей, характеризующихся длиной волны менее 300 нм (энергия C–C-связи макромолекулы (~3,6 эВ)) и не зависит от температуры. Особенно интенсивно деструктируют полимеры, содержащие группы атомов, способные поглощать свет. В нашем случае, предположительно, в результате синтеза происходит уменьшение степени кристалличности полимера.

Результаты расчета двух основных коэффициентов (коллимированное затухание (kd_a), а также коэффициента рассеяния (k_s)), методом ДУ представлены на рис. 2. В качестве образца использовалась композитная пленка с 20 масс. % наночастиц CdS , объемно стабилизированных в матрице ПЭВД. Из приведенного графика

(рис. 2) видно, что на кривой (kd_a) имеется один широкий пик поглощения в диапазоне 500 нм, что может соответствовать поглощению полимера (ПЭВД) и краю фундаментального электронного поглощения сульфида кадмия.

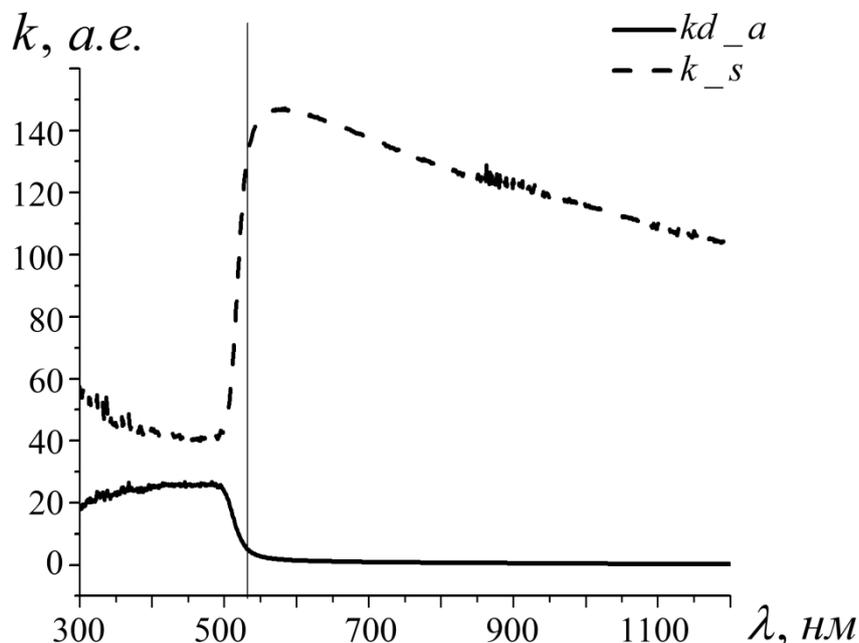


Рис. 2. Расчет коэффициента коллимированного поглощения и коэффициента рассеяния по методу «Adding-doubling» для 20 масс. % наночастиц CdS в матрице ПЭВД

На рис. 3 показаны полученные спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения в нанокompозитной среде с 20 масс. % наночастиц сульфида кадмия в полимерной матрице ПЭВД, но с разным значением среднего размера наночастиц (полученные без использования ДУ). Интересной особенностью стало наблюдение пика поглощения в районе 590–950 нм, ненаблюдаемого на рис. 2. Величина данного пика зависит от размера наночастиц в полимерной матрице. Данный пик не наблюдается на спектре фотолюминесценции. На основании представленной спектральной зависимости, коэффициента поглощения от размера наночастиц в композите, можно сказать, что наибольшим поглощением обладают образцы с наименьшими средними размерами наночастиц сульфида кадмия. Это может явиться следствием того, что при равных массовых долях наночастиц в матрице, но с разным значением размера, количество наночастиц в объеме матрицы с меньшим размером преобладает над более крупными частицами. Соответственно большее количество наночастиц в объеме стабилизирующей матрицы способствует более яркому проявлению размерных эффектов в полимерном нанокompозите. Причиной его возникновения может являться только рассеяние света в объеме нанокompозита. При наложении

коэффициента коллимированного поглощения на коэффициент рассеяния можно получить данный пик поглощения.

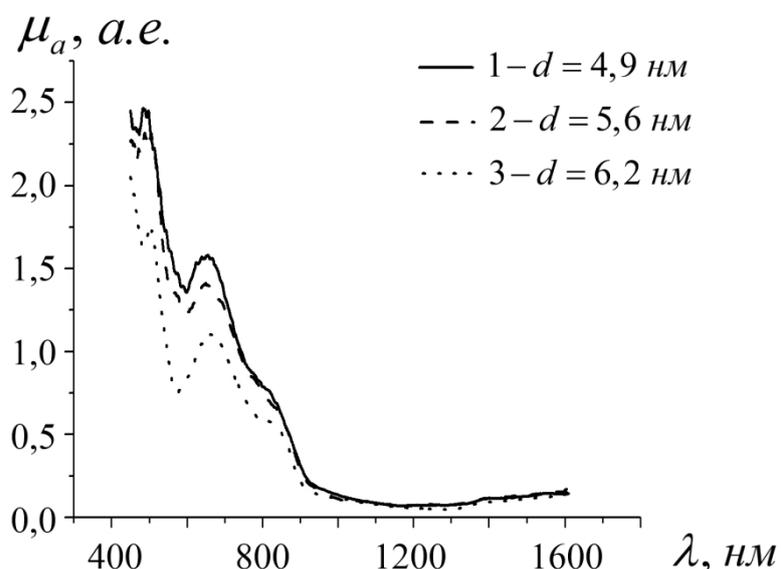


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для нанокompозита с 20 масс. % наночастиц CdS в матрице ПЭВД, с различным значением среднего размера наночастиц

Детальный анализ пика в диапазоне 590–950 нм на рис. 3 на основе аппроксимации Лоренцевыми кривыми (распределение Коши) с помощью программы Origin (максимумы указывались вручную) показал следующие результаты (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Аппроксимация пиков оптического поглощения, представленных на рис. 3

Номер пика осциллятора	Центр	Ширина	Высота
1	660,25 нм (1,88 эВ)	249,72 нм	1,18
2	838,09 нм (1,48 эВ)	91,20 нм	0,28

На рис. 2 наблюдался лишь один широкий пик рассеивания в диапазоне более 500 нм, а на рис. 3 можно выделить два пика. Если предположить, что второй пик (~840 нм) коллективный эффект связанный с переизлучением света наночастицами. Следовательно, он должен быть нечетной гармоникой, чтоб переизлучение всегда было в фазе. Данное предположение приводит к расчету ($660/3+660=880$) с учетом высоты пика и случайного расположения наночастиц, а также отсутствия данного пика при расчете методом ДУ, ошибка 5% (838 нм и 880 нм) можно считать связанной с неточным разделением пиков.

Итогом исследования явилось экспериментальное получение пика рассеивания в полимерных композитах на основе наночастиц CdS объемно

стабилизированных в матрице ПЭВД. Выявлена зависимость увеличения данного пика с уменьшением размера наночастиц.

Библиографический список:

1. **Екимов, А.И.** Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1984. – Т. 40. – Вып. 8. – С. 337-340.
2. **Голубев, В.Г.** Гистерезис фотонной зоны в фотонном кристалле VO_2 при фазовом переходе полупроводник-металл / В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – № 9. – С. 1122-1127.
3. **Кочубей, В.И.** Спектроскопия рассеивающих сред: Учебное пособие / В.И. Кочубей, А.Н. Башкатов. – Саратов: «Новый ветер», 2008. – 96 с.

УДК 541.532.264

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В.К. Кумыков

Кабардино-Балкарский государственный университет
360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
koumykov@hotmail.com

Аннотация: Статья посвящена анализу систематических ошибок, возникающих при высокотемпературных измерениях поверхностного натяжения металлов в твердой фазе компенсационным методом нулевой ползучести. Источником ошибок при измерении поверхностного натяжения с использованием электротокowego нагрева образца является возникающий в нем пинч-эффект, который существенно влияет на измеряемую величину и должен учитываться в виде специальной поправки.

Ключевые слова: *поверхностное натяжение, нулевая ползучесть, магнитное давление, пинч-эффект.*

Изучение поверхностных явлений в материалах, используемых при создании элементной базы полупроводниковых приборов, явилось одной из предпосылок создания новых технологических решений в микроэлектронике. Особый интерес в технологиях микроэлектроники представляют тугоплавкие металлы, знание поверхностных характеристик которых позволяет вести целенаправленный поиск высокотемпературных металлических покрытий к полупроводникам и диэлектрикам, оценивать их адгезионные характеристики. Важной поверхностной характеристикой металлов является их поверхностное натяжение, измерению которого посвящен ряд работ [1].

В настоящее время наиболее совершенным методом для исследования поверхностного натяжения твердых металлов σ является компенсационный метод нулевой ползучести [2]. Отсутствие недостатков традиционного метода Удина и малая относительная погрешность измерений позволяют получить надежные данные σ металлов. Суть метода состоит в следующем.

Образец цилиндрической формы подвешивается в градиентной трубчатой печи, создающей максимальную температуру в его средней части. При температуре, близкой к температуре плавления, этот участок образца приходит в состояние ползучести. При этом под действием сил поверхностного натяжения при определенных условиях будет наблюдаться стягивание образца. По величине стягивающего усилия, действующего на образец, можно рассчитать его поверхностное натяжение:

$$\sigma = \frac{1}{\pi r} (P + f), \quad (1)$$

где r – радиус образца, P – вес нижней части образца до линии

ползучести, f – величина добавочной компенсирующей силы.

Указанным методом ранее было измерено поверхностное натяжение ряда легкоплавких металлов.

Проведение измерений при высоких температурах связано с рядом трудностей, одна из которых обусловлена необходимостью сохранения чистоты рабочей камеры: пары нагревательных элементов, адсорбируясь на поверхность образца, существенно влияют на результаты измерений. Кроме того, использование нагревательных элементов из тугоплавких металлов, повышая предел рабочих температур, все-таки не позволяет достичь температур, достаточных для измерения поверхностного натяжения самих тугоплавких металлов.

В связи с этим был разработан высокотемпературный вариант компенсационного метода, позволяющий устранить указанные недостатки и проводить измерения σ металлов в широком диапазоне температур [3-7].

Особенность высокотемпературного прибора - нагрев проволочного образца, выполненного в виде перевернутой буквы П, с помощью переменного электрического тока. Градиент температуры в образце обеспечивается теплоотводом, сверху массивными зажимами и снизу легким радиатором из исследуемого металла в виде изогнутой пластинки, навешиваемой на горизонтально расположенную часть образца. В дальнейшем в экспериментальную установку вносился ряд усовершенствований [8-13].

К числу систематических ошибок в данном эксперименте следует отнести влияние магнитного давления на образец, обусловленного прохождением через него электрического тока [14,15]. Основным фактором силового действия тока на проводник является взаимодействие тока с порождаемым им магнитным полем (пинч-эффект). Образование упругих напряжений в цилиндрическом образце при прохождении через него электрического тока происходит следующим образом.

Магнитное поле, возникающее в пространстве проводника с током, действует с силой Лоренца на вызвавший это поле дрейфующий электронный газ. Направленная радиально к центру проводника, она вызывает в том же направлении сжатие электронного газа, сопровождающееся образованием отрицательного объемного электрического заряда. У поверхности же проводника, где концентрация электронов снижается, формируется положительный заряд (при этом, естественно, полный заряд проводника остается равным нулю). Вследствие такой поляризации в проводнике образуется поперечное к току электрическое поле (поле Холла), которое, действуя на ионную решетку, приводит к ее упругому сжатию с образованием механических напряжений.

Таким образом, ток, текущий по проводнику, окружает себя кольцевыми силовыми линиями магнитного поля. Взаимодействие тока с его собственным магнитным полем создает силу, сжимающую проводник. Сила сжатия появляется благодаря взаимодействию азимутального магнитного поля H с продольным током I . При этом условии к поверхности проводника приложено магнитное давление, равное $P_m = H^2 / 8\pi$, где H – напряженность магнитного поля (см. рис. 1).

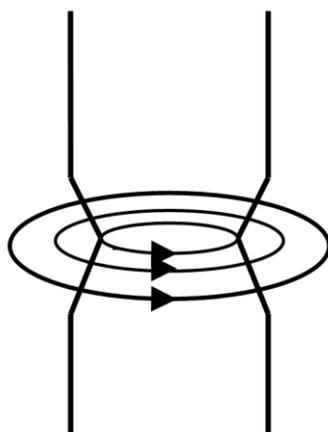


Рис. 1. Радиальное сжатие образца

Поправку на «пинч-эффект» при измерении поверхностного натяжения можно ввести следующим образом. При прохождении переменного электрического \vec{H} тока через образец последний нагревается, приходя при соответствующей температуре в состояние ползучести.

При этом изотермическая работа сил тяжести и магнитных сил равна работе образования новой поверхности:

$$Pdl + P_m 2\pi rl(-dr) = \sigma d\omega, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi rl$, $\frac{d\omega}{dl} = 2\pi(l \frac{dr}{dl} + r)$, $V = \pi r^2 l$.

Используя условие постоянства объема $dV / dl = 0$, можно переписать уравнение (1) в виде:

$$P + P_m 2\pi rl \left(-\frac{2\pi}{ldl}\right) = \sigma \frac{d\omega}{dl}, \quad (3)$$

откуда

$$\sigma = \frac{P}{\pi d} + P_m r. \quad (4)$$

Напряженность магнитного поля отрезка проводника l в вакууме

$$H = \frac{I}{r} (\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2), \quad (5)$$

где I – сила тока, α_1 и α_2 – углы, характеризующие положение зоны ползучести в образце (рис. 2).

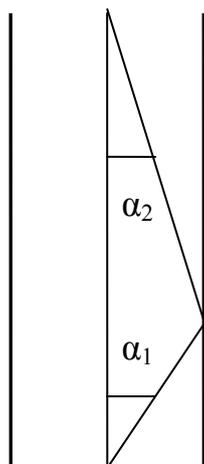


Рис. 2. Положение зоны ползучести образца

В случае симметричной зоны ползучести по длине образца $\alpha_1 = \alpha_2$ и, следовательно,

$$\sigma = \frac{P}{\pi d} + \frac{I^2}{2\pi r} \cos^2 \alpha, \quad (6)$$

$$\text{где } \cos \alpha = \frac{l}{2} \frac{1}{\sqrt{l^2/4 + d^2/4}} = \frac{l}{\sqrt{l^2 + d^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + d^2/l^2}}.$$

Учитывая, что $d \ll l$, $\cos \alpha$ можно принять равным единице. Тогда:

$$\sigma = \frac{P}{\pi d} \left(1 + \frac{I^2}{P}\right). \quad (7)$$

Вводя в расчетную формулу дополнительный член, связанный с поправкой на магнитное давление, окончательное выражение для поверхностного натяжения может быть представлено в виде:

$$\sigma = \frac{1}{\pi d} \left(P + \frac{\Delta L}{L} p + I^2\right) \quad (8)$$

где d – диаметр образца при рабочей температуре, L – плечо рычага от точки опоры до образца, p – вес компенсационного грузика, I – сила тока, P – вес нижней части образца.

Как показали расчеты, поправка на пинч-эффект $\Delta\sigma_H$ не является пренебрежимо малой и превышает точность измерений σ данным методом. Например, для меди она составила $\Delta\sigma_H = 58$ мДж/м².

Библиографический список:

1. **Хоконов, Х.Б.** Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Х.Б. Хоконов. – Кишинев: Штиинца. – 1973. – С. 231-236.
2. **Шебзухова, И.Г.** Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов в твердом состоянии / И.Г. Шебзухова, Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33. – № 5. – С. 1112-1113.

3. Пат. 2314515 Российская Федерация, МПК⁷ G01N 13/02. Способ измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе / М.В. Гедгагова, В.К. Кумыков, В.А. Созаев, Х.М. Гукетлов, А. Х-М. Байсиев; заявитель и патентообладатель Кумыков В.К. – № 2005120883/28; опубл. 10.01.08, Бюл. 2008, № 1. – 6 с.
4. Пат. 2291413 Российская Федерация, МПК⁷ G01N 13/02. Устройство для измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе / Х.М. Гукетлов, М.В. Гедгагова, В.К. Кумыков, В.А. Созаев, А.Х-М. Байсиев; заявитель и патентообладатель Кумыков В.К. – № 2005120884/28; опубл. 10.01.07, Бюл. 2007, № 1. – 5 с.
5. **Кумыков, В.К.** Установка для высокотемпературного нагрева в вакууме тугоплавких металлов и сплавов / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – № 6. – С. 35-36.
6. **Дигилов, Р.М.** Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии / Р.М. Дигилов, С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – № 5. – С. 920-982.
7. **Digilov, R.M.** The measurement of the surface tension of refractory in the solid state / R.M. Digilov, V.K. Kumykov, Kh.B. Khokonov // Physics of Metals and Metallography. – 1976. – V. 41. – № 5. – P. 68-71.
8. **Kumikov, V.K.** The measurement of the surface tension of some pure metals in the solid state / V.K. Kumikov // Materials Science and Engineering. – 1983. – V. 60. – P. 23-24.
9. **Кумыков, В.К.** Поверхностное натяжение некоторых редкоземельных металлов в твердом состоянии / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов // Физика металлов и металловедение. – 1983. – Т. 56. – № 2. – С. 408-409.
10. **Кумыков, В.К.** Исследование поверхностного натяжения, работы выхода электрона стали X18H10T и адгезии к ней ртути и амальгамы таллия / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – № 3. – С. 43-44.
11. **Кумыков, В.К.** Измерение поверхностного натяжения материалов электронной техники / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов, М.В. Гедгагова // Известия РАН. Серия физическая. – 2006. – № 4. – С. 593-595.
12. **Kumykov, V.K.** Measurement of surface tension of electronic materials / V.K. Kumykov, Kh.M. Guketlov, M.V. Gedgagova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2006. – V. 70. – № 4. – P. 677-680.
13. **Кумыков, В.К.** Поверхностное натяжение цветных металлов на границе раздела твердая фаза – собственный пар / В.К. Кумыков, М.В. Гедгагова, А.Р. Манукянц // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 4. – С. 44-47.
14. **Гедгагова, М.В.** О высокотемпературных измерениях поверхностного натяжения металлов в условиях вакуума / М.В. Гедгагова, Х.М. Гукетлов, В.К. Кумыков, А.Р. Манукянц, И.Н. Сергеев, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – № 5. – С. 631-633.
15. **Gedgagova, M.V.** High-temperature measurements of surface tension of metals in vacuum / M.V. Gedgagova, Kh.M. Guketlov, V.K. Kumykov, A.R. Manukyants, I.N. Sergeev, V.A. Sozaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – V. 71. – № 5. – P. 608-610.

УДК 541.532.264

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В.К. Кумыков

*Кабардино-Балкарский государственный университет
360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
koumykov@hotmail.com*

Аннотация: В работе анализируются недостатки компенсационного метода нулевой ползучести для измерения поверхностного натяжения металлов σ в твердой фазе, а также трудности проведения высокотемпературных измерений в вакууме. Предлагается устройство для измерения σ , в котором устранены недостатки традиционных методов.

Ключевые слова: *поверхностное натяжение, нулевая ползучесть.*

В последние годы все большее внимание привлекают к себе вопросы изучения структуры и физико-химических свойств поверхностей раздела материалов, связанное с развитием тонкопленочных технологий. При этом создание высокотехнологичных и надежных металлических покрытий на полупроводниковых и диэлектрических структурах остается одной из важнейших проблем в производстве изделий микроэлектроники.

Для правильного подбора систем металлизации необходимы надежные данные по их поверхностному натяжению σ , однако подобные данные для тугоплавких и благородных металлов у разных авторов существенно различаются, что объясняется трудностью экспериментального определения σ металлов в твердом состоянии.

Наиболее распространенным методом измерения σ металлов в твердой фазе является компенсационный метод нулевой ползучести [1,2]. Прибор представляет собой стеклянную вакуумную камеру с градиентной печью, в которой подвешивается нитевидный металлический образец, механическим рычагом с подвижным грузиком для компенсации стягивающего усилия при ползучести образца и кольцевым электромагнитом для перемещения компенсационного груза. Печь представляет собой кварцевую трубку с намотанной на нее вольфрамовой проволокой, которая нагревается с электрическим током. Градиент температуры с максимумом посередине образца необходим для сужения области ползучести с тем, чтобы уменьшить неконтролируемое влияние энергии границ зерен на измеряемую величину.

К недостаткам известного устройства можно отнести сложность создания высокого градиента температуры в образце вследствие его большой теплопроводности, а также теплопроводности самого нагревательного элемента. При этом в результате расширения области ползучести в нее попадает значительное количество зерен, энергия границ которых влияет на полученные результаты, снижая точность измерения.

Точность измерения снижается также тем, что пары нагревательного элемента, установленного внутри рабочей камеры, адсорбируясь на поверхность образца, могут оказывать влияние на измеряемую величину.

Другим недостатком известного устройства является то, что при перемещении кольцеобразного электромагнита компенсационный груз, следуя за ним, перемещается рывками, создавая угрозу обрыва образца, находящегося в состоянии ползучести, вследствие возможного превышения необходимого компенсирующего усилия. Во избежание этого перед каждым перемещением компенсационного груза приходится снижать температуру образца, чтобы вывести его из состояния ползучести. Затем, при новом положении компенсационного груза температура образца вновь повышается до температуры ползучести. Указанная процедура проводится многократно, что существенно увеличивает продолжительность эксперимента.

Следует также отметить, что указанное устройство не позволяет проводить измерения поверхностного натяжения тугоплавких металлов вследствие ограниченности температурных возможностей нагревательного элемента. Значительные затруднения при проведении измерений вследствие вибраций, передававшихся в вакуумную камеру от работающих ротационных откачных устройств.

Позже был разработан высокотемпературный вариант компенсационного метода, особенностью которого являлся электротокковый нагрев проволочного образца, выполненного в виде перевернутой буквы П [3-5]. Градиент температуры в образце создавался теплоотводом сверху массивными зажимами и снизу легким радиатором из исследуемого металла в виде изогнутой пластинки, навешиваемой на горизонтально расположенную часть образца. В остальном методика измерений с присущими ей недостатками осталась прежней. На высокотемпературном приборе были проведены измерения поверхностного натяжения ряда тугоплавких металлов [6-18].

Целью настоящей работы является разработка устройства, позволяющего повысить точность измерений поверхностного натяжения твердых металлов, сократить продолжительность эксперимента, а также проводить измерения в области высоких температур.

На рис. 1 представлена схема устройства для измерения поверхностного натяжения в твердой фазе.

Металлический корпус прибора 1 имеет съемную крышку 2, отвод 3 для подключения рабочей камеры 4 к вакуумным магистралям и патрубком 5 для впуска в камеру инертного газа. Корпус 1 содержит смотровое окошко 6, а также стеклянный стакан 7, который соединяется с корпусом фланцем 8. Через крышку 2 с помощью вакуумных уплотнений 9

в камеру вводятся два металлических держателя 10 и 11, соединяющиеся с источником электрического тока. Внутри камеры подвешен нитевидный образец 12, концы которого закрепляются в цанговых зажимах 13 и 14.

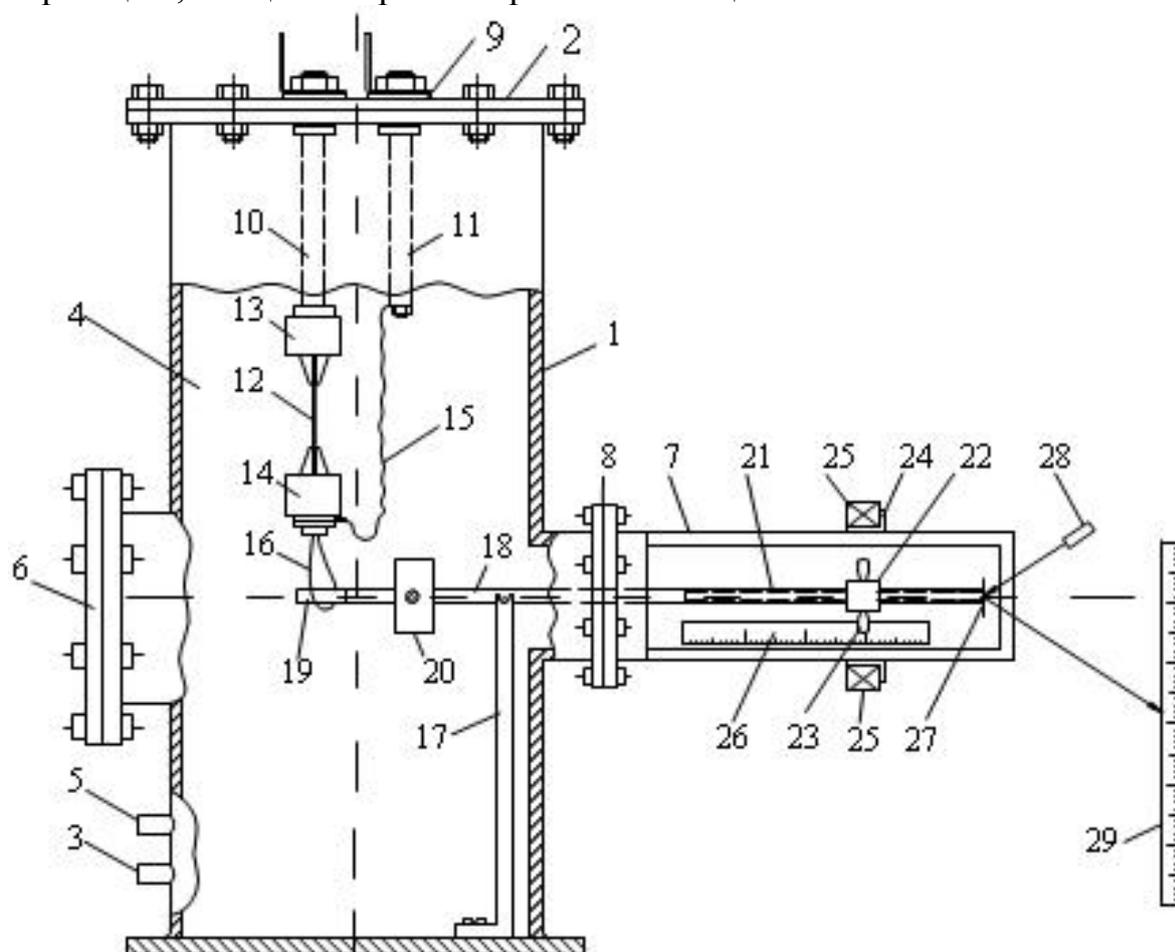


Рис. 1. Устройство для измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе

Верхний зажим 13 прикреплен к металлическому держателю 10 жестко, а нижний зажим 14 находится в подвешенном состоянии. При этом нижний зажим соединен с помощью токопровода 15 со вторым металлическим держателем 11 и образует свисающую вниз гибкую петлю 16. В камере на опоре 17 установлен механический рычаг 18, левый свободный конец которого с неподвижным грузом 20 содержит токонепроводящую втулку 19, заключенную в гибкую петлю 16. На правом плече, размещенном внутри стакана, нарезана резьба 21, на которую навинчен компенсационный груз 22, выполненный в виде гайки с двумя одинаковыми, диаметрально расположенными выступами 23. Вращение гайки и перемещение ее вдоль оси рычага производится с помощью надетого на стакан кольца 24 с двумя диаметрально расположенными на нем постоянными магнитами 25. При вращении кольца вокруг оси стакана гайка под действием постоянных магнитов начинает вращаться вокруг оси рычага и передвигаться по нему. Кольцо 24

и механический рычаг 18 изготовлены из неферромагнитного материала - молибдена, а гайка с выступами – из ферромагнитного материала - никеля. На стакан наклеена шкала 26 для определения положения компенсационного груза. К торцу механического рычага прикреплено зеркальце 27, которое вместе с расположенными вне камеры осветителем 28 и шкалой 29 составляют оптический рычаг. Последний позволяет обнаружить любое сжатие или растяжение образца по длине.

Описанное устройство работает следующим образом. После подготовки камеры к работе очищенный образец 12 устанавливается в цанговые зажимы. Затем левый конец механического рычага 18 вводится в свисающую гибкую петлю 16, слегка касаясь ее втулкой 19. Равновесие механического рычага достигается перемещением компенсационного груза вдоль его правого плеча. После промывки аргоном камера откачивается до давления 10^{-5} мм рт. ст. Затем образец отжигается при температуре $\sim T_m$, где T_m – температура плавления нитеобразного образца. Далее температура образца плавно повышается до $\sim T_m + 100$ и сохраняется до наступления ползучести. Температура образца контролируется пирометром, либо термопарой, расположенной вблизи образца (на рисунке не показаны). При наступлении ползучести в образце возникает стягивающее усилие, нарушающее равновесие рычага и регистрируемое перемещением «зайчика» по шкале 29. Чтобы остановить ползучесть, гайку 22 перемещают вдоль рычага влево до тех пор, пока стягивающее усилие не будет скомпенсировано возникающим при этом моментом силы на рычаге. В момент компенсации стягивающего усилия движение «зайчика» прекращается. После этого измеряется перемещение Δl гайки 22 влево, и определяется вес P нижней части образца с цанговым зажимом 14 и частью токопровода 15. Нижняя часть образца отделяется в месте образования шейки при отрыве вследствие увеличения нагрузки при перемещении компенсационного груза 22 влево. После завершения измерений поверхностное натяжение определяется по формуле

$$\sigma = \frac{1}{\pi r} \left(P + \frac{\Delta l}{L} p \right), \quad (1)$$

где r – радиус образца при рабочей температуре, L – плечо рычага от точки опоры до образца, p – вес компенсационного груза, P – вес нижней части образца с цанговым захватом 14 и частью токопровода 15.

Испытания устройства показали, что в сравнении с известными оно позволяет измерять поверхностное натяжение металлов в области высоких температур с относительной погрешностью менее 1%. При этом вследствие отсутствия в камере паров нагревательного элемента повышается достоверность получаемых результатов.

Перемещение компенсационного груза происходит плавно, без рывков, а, следовательно, и обрыва образца. Это позволяет проводить перемещение компенсационного груза в состоянии ползучести образца без многократного изменения его температуры, что существенно снижает продолжительность эксперимента. Вибрации в камере устраняются по методике, описанной в [19-21].

Библиографический список:

1. **Шебзухова, И.Г.** Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов в твердом состоянии / И.Г. Шебзухова, Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т. 33. – № 5. – С. 1112-1113.
2. **Хоконов, Х.Б.** Измерение поверхностного натяжения олова, индия и свинца в твердом состоянии / Х.Б. Хоконов, И.Г. Шебзухова, Х.Н. Коков // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова думка. – 1972. – С. 156-159.
3. **Пат. 2314515 Российская Федерация, МПК⁷ G01N 13/02.** Способ измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе / Гедгагова М.В., Кумыков В.К., Созаев В.А., Гукетлов Х.М., Байсиев А. Х-М.; заявитель и патентообладатель Кумыков В.К. – № 2005120883/28; опубл. 10.01.08, Бюл. 2008, № 1. – 6 с.
4. **Пат. 2291413 Российская Федерация, МПК⁷ G01N 13/02.** Устройство для измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе / Гукетлов Х.М., Гедгагова М.В., Кумыков В.К., Созаев В.А., Байсиев А.Х-М.; заявитель и патентообладатель Кумыков В.К. – № 2005120884/28; опубл. 10.01.07, Бюл. 2007, № 1. – 5 с.
5. **Кумыков, В.К.** Установка для высокотемпературного нагрева в вакууме тугоплавких металлов и сплавов / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – № 6. – С. 35-36.
6. **Дигилов, Р.М.** Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии / Р.М. Дигилов, С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – № 5. – С. 920-982.
7. **Digilov, R.M.** The measurement of the surface tension of refractory in the solid state / R.M. Digilov, V.K. Kumykov, Kh.B. Khokonov // Physics of Metals and Metallography. – 1976. – V. 41. – № 5. – P. 68-71.
8. **Kumikov, V.K.** On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals / V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov // Journal of Applied Physics. – 1983. – V. 54. – № 3. – P. 1346-1350.
9. **Kumikov, V.K.** The measurement of the surface tension of some pure metals in the solid state / V.K. Kumikov // Materials Science and Engineering. – 1983. – V. 60. – P. 23-24.
10. **Кумыков, В.К.** Поверхностное натяжение некоторых редкоземельных металлов в твердом состоянии / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов // Физика металлов и металловедение. – 1983. – Т. 56. – № 2. – С. 408-409.
11. **Кумыков, В.К.** Исследование поверхностного натяжения, работы выхода электрона стали X18H10T и адгезии к ней ртути и амальгамы таллия / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2004. – № 3. – С. 43-44.
12. **Кумыков, В.К.** Измерение поверхностного натяжения материалов электронной техники / В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов, М.В. Гедгагова // Известия РАН. Серия

физическая. – 2006. – № 4. – С. 593-595.

13. **Kumykov, V.K.** Measurement of surface tension of electronic materials / V.K. Kumykov, Kh.M. Guketlov, M.V. Gedgagova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2006. – V. 70. – № 4. – P. 677-680.

14. **Кумыков, В.К.** Поверхностное натяжение цветных металлов на границе раздела твердая фаза – собственный пар / В.К. Кумыков, М.В. Гедгагова, А.Р. Манукянц // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 4. – С. 44-47.

15. **Гедгагова, М.В.** О высокотемпературных измерениях поверхностного натяжения металлов в условиях вакуума / М.В. Гедгагова, Х.М. Гукетлов, В.К. Кумыков, А.Р. Манукянц, И.Н. Сергеев, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – № 5. – С. 631-633.

16. **Gedgagova, M.V.** High-temperature measurements of surface tension of metals in vacuum / M.V. Gedgagova, Kh.M. Guketlov, V.K. Kumykov, A.R. Manukyants, I.N. Sergeev, V.A. Sozaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – V. 71. – № 5. – P. 608-610.

17. **Кашежев, А.З.** Зависимость поверхностной энергии металлов от давления / А.З. Кашежев, В.К. Кумыков, А.Р. Манукянц, И.Н. Сергеев, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1212-1214.

18. **Kashezhev, A.Z.** Dependence of the surface energy of metals on pressure / A.Z. Kashezhev, V.K. Kumykov, A.R. Manukyants, I.N. Sergeev, V.A. Sozaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – № 8. – P. 1150-1152.

19. **Пат. 2284607 Российская Федерация, МПК⁷ H01J 19/72, H01K 3/24.** Устройство для гашения вибраций в вакуумных установках / Кумыков В.К., Гукетлов Х.М., Жекамухов М.К.; заявитель и патентообладатель ИИПРУ КБНЦ РАН RU – №2004131306/28; опубл. 27.09.06, Бюл. 2006, № 27. – 4 с.

20. **Пат. 2236059 Российская Федерация, МПК⁷ N01J 19/70, H01J19/72.** Способ гашения вибраций в вакуумных установках / Кумыков В.К., Гукетлов Х.М.; заявители и патентообладатели Кумыков В.К., Гукетлов Х.М. – № 2002121810/28; опубл. 10.09.04, Бюл. 2004, № 9. – 3 с.

21. **Жекамухов, М.К.** Математическая модель гашения вибраций при проведении прецизионного лабораторного эксперимента в условиях вакуума / М.К. Жекамухов, В.К. Кумыков, Х.М. Гукетлов, М.В. Гедгагова // Вакуумная техника и технология. – 2005. – Т. 15. – № 4. – С. 337-342.

УДК 544.7

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ЧАСТИЦАМИ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА

О.Д. Линников¹, И.В. Родина¹, А.П. Тютюнник¹, В.Г. Шевченко¹, А.Е. Ермаков²,
И.В. Медведева², А.А. Мысик², М.А. Уймин², В.В. Платонов³, В.В. Осипов³

¹Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²Институт физики металлов УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18

³Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
linnikov@mail.ru

Аннотация: Изучена сорбция ионов меди из водного раствора наноразмерным магнетитом, полученным тремя разными методами. Показано, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления ионов меди из загрязнённых природных и сточных вод. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс сорбции ионов меди магнетитом носит хемосорбционный характер.

Ключевые слова: магнетит, ионы меди, сорбция, наночастицы, хемосорбция.

Очистка природных и сточных вод от ионов меди представляет собой важную экологическую задачу в виду достаточно высокой токсичности последних. Одним из очень перспективных способов решения этой задачи является сорбционный метод. Главное достоинство этого метода очистки заключается в том, что он практически не вносит в очищаемый раствор новых посторонних ионов и веществ. Это позволяет использовать его для регенерации ряда технологических растворов (например, в гальванике), для переработки сточных вод, а также для очистки загрязнённых природных вод для последующего использования в коммунальном хозяйстве.

В данной работе изучен процесс сорбции ионов меди из водного раствора наночастицами магнетита (Fe_3O_4). Выбор этого вещества в качестве сорбента обусловлен несколькими причинами. Так, проводимые в настоящее время исследования свидетельствуют о том, что магнетит является эффективным сорбентом для удаления из водных растворов таких экологически опасных тяжёлых металлов, как шестивалентный хром и мышьяк [2,5,6]. Поэтому представляет интерес вопрос о сорбционной эффективности магнетита по отношению к ионам меди, а также о влиянии размера, структуры и способа синтеза полученных частиц магнетита на его сорбционные свойства. Кроме того, магнетит может быть довольно легко получен из отработанных травильных растворов (ОТР) [1], что удешевляет его производство и может в какой-то мере частично решить проблему утилизации ОТР. При этом получаемые частицы имеют нанометровый размер и высокую удельную поверхность [2]. Однако за счёт того, что в водном растворе они образуют агрегаты микронных размеров, осадок

магнетита после окончания сорбционного процесса может быть легко отделён от раствора обычными методами, используемыми в промышленности (отстаивание, фильтрование) [2]. Вдобавок, вследствие того, что магнетит представляет собой ферромагнетик, использование градиентного магнитного поля позволит резко интенсифицировать этот процесс [3,4].

Сорбция ионов меди проводилась из водного раствора, имитирующего природные и сточные воды, который готовился путём растворения в дистиллированной воде сульфата натрия (Na_2SO_4) и сульфата меди ($CuSO_4$). Объём модельного раствора в каждом опыте составлял 50 мл. Концентрация сульфата натрия в исходном растворе была равна 400 мг/л, а ионов меди – 50 мг/л. Исследования проводились в статических условиях, при разных температурах и при периодическом перемешивании растворов. Общее время выдержки растворов после введения в них порошка магнетита менялось от примерно 24 часов (при проведении процесса сорбции при температуре $75^{\circ}C$) до нескольких суток (при проведении процесса при комнатной температуре $25 \pm 2^{\circ}C$). Концентрация ионов меди в растворе определялась фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия [7].

Как и ранее [2], в качестве сорбента были использованы образцы порошков магнетита, синтезированные тремя способами:

- (1) методом химического осаждения из водных растворов [1];
- (2) методом газофазного синтеза [8];
- (3) методом лазерного распыления [9].

При газофазном синтезе магнетит получали за счёт взаимодействия паров расплавленного железа с потоком газа, состоящего из аргона и кислорода в определённом соотношении [8]. Метод химического осаждения заключался в осаждении гидроксида железа(II) из водного раствора $FeSO_4$ при $pH=10-12$ с последующей аэрацией и нагревом суспензии до температуры $60-90^{\circ}C$ [2]. При лазерном распылении магнетит получали путём испарения мишени из порошка Fe_2O_3 импульсно-периодическим лазером [9].

Рентгенофазовый анализ полученных порошков выполнялся на дифрактометре ДРОН-6 в излучении $K\alpha$ -Cr. Намагниченность измерялась с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кЭ при комнатной температуре. Удельная поверхность и средний размер частиц порошков определялись методом тепловой десорбции аргона на установке ГХ-1 (метод точечной БЭТ), а также из данных рентгенофазового анализа. Для электронно-микроскопического исследования использовался просвечивающий микроскоп JEM 2100 фирмы JEOL (Япония).

Некоторые физико-химические свойства синтезированных образцов магнетита приведены в таблице, а внешний вид и электронно-микрофотографическое изображение одного из них – на рис. 1.

Таблица. Физико-химические свойства испытанных образцов магнетита

Образец №	Метод синтеза	Структура	Намагниченность, $A \cdot m^2/kg$	Средний диаметр частиц (БЭТ/рентген), нм	Удельная поверхность частиц (по БЭТ), m^2/g
1	2	Орторомбическая	70	16/21	71,2
2	2	Тетрагональная	84	54/54	21,4
3	1	Кубическая	-	61/51	19,0
4	1	Кубическая	-	40/48	29,3
5	3	Кубическая	76	17/не опред.	68,8
6	3	Кубическая	74	23/не опред.	49,9

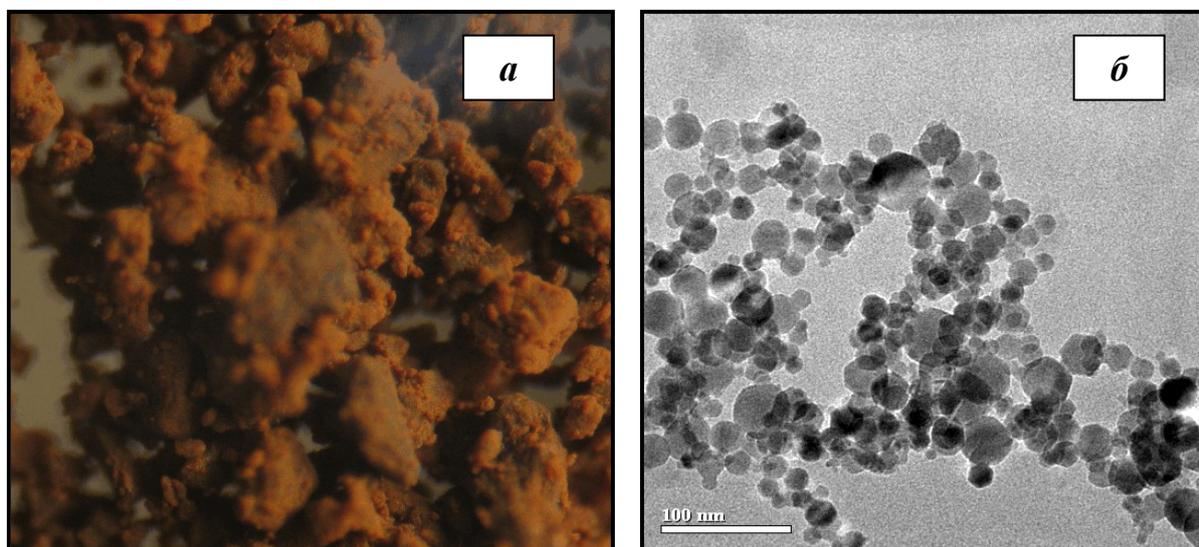


Рис. 1. Внешний вид (а) и электронно-микрофотографическое изображение (б) синтезированного образца магнетита № 5

Как видно, полученные порошки магнетита имели тёмно-коричневый цвет и состояли из наночастиц размером 16-61 нм. Причём средний размер частиц, определённый с помощью рентгеновского анализа, оказался близок к результатам его расчёта по данным об удельной поверхности синтезированных порошков (при расчёте было принято, что плотность магнетита равна $5180 \text{ кг}/m^3$ [10]). Кроме того, прямые микроскопические измерения размера 3200 частиц магнетита также подтвердили это (рис. 2). Всё это свидетельствует о том, что все полученные порошки магнетита действительно состояли из отдельных наночастиц указанного размера и не представляли собой пористые агломераты.

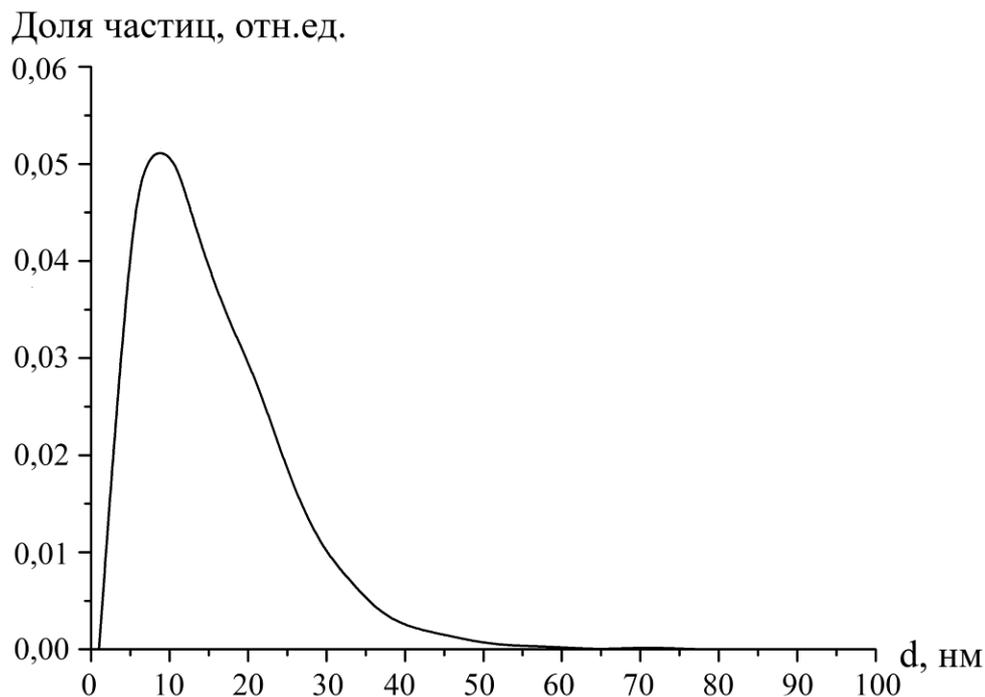


Рис. 2. Распределение по размерам частиц магнетита в образце №5. Q_n – доля частиц размером (диаметром) d

Для получения данных, сопоставимых с ранее проведёнными исследованиями [2], длительность экспериментов по сорбции при комнатной температуре составляла 7 суток. Полученные результаты представлены на рис. 3. Как видно, магнетит является довольно эффективным сорбентом для удаления ионов меди из водного раствора. Причём экспериментальные точки для разных образцов магнетита ложатся практически на одну кривую, имеющиеся отклонения лежат в пределах экспериментальной ошибки. Полученные результаты, в целом, хорошо согласуются с ранее полученными аналогичными данными по сорбции хрома (VI) магнетитом [2]. Однако имеются некоторые небольшие отличия. Так, при сорбции хрома (VI) магнетитом, образцы № 5 и 6, полученные методом лазерного распыления, показали более низкую эффективность по сравнению с образцами, синтезированными другими методами [2]. Кроме того, при сорбции хрома (VI) зависимость была линейной, а в данном случае она криволинейная. Всё это, возможно, указывает на несколько иной механизм взаимодействия ионов меди с магнетитом по сравнению с хромом (VI).

Как и при сорбции хрома (VI) [2], проведение процесса сорбции при повышенной температуре увеличивает его эффективность и приводит, соответственно, к ещё более сильному снижению остаточной концентрации ионов меди в растворе (см. рис. 3).

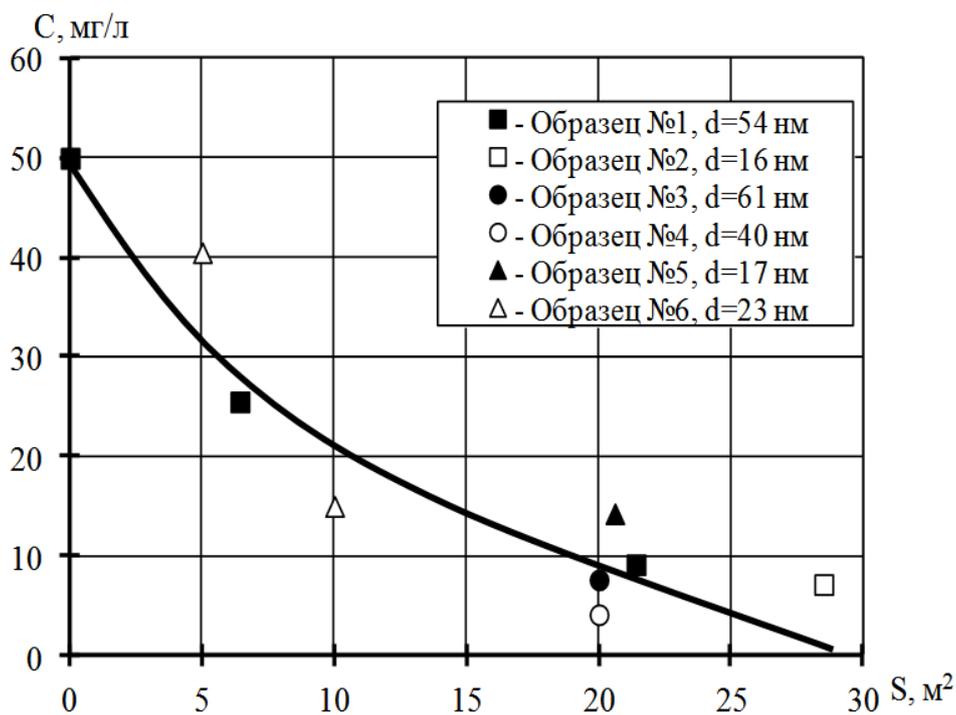
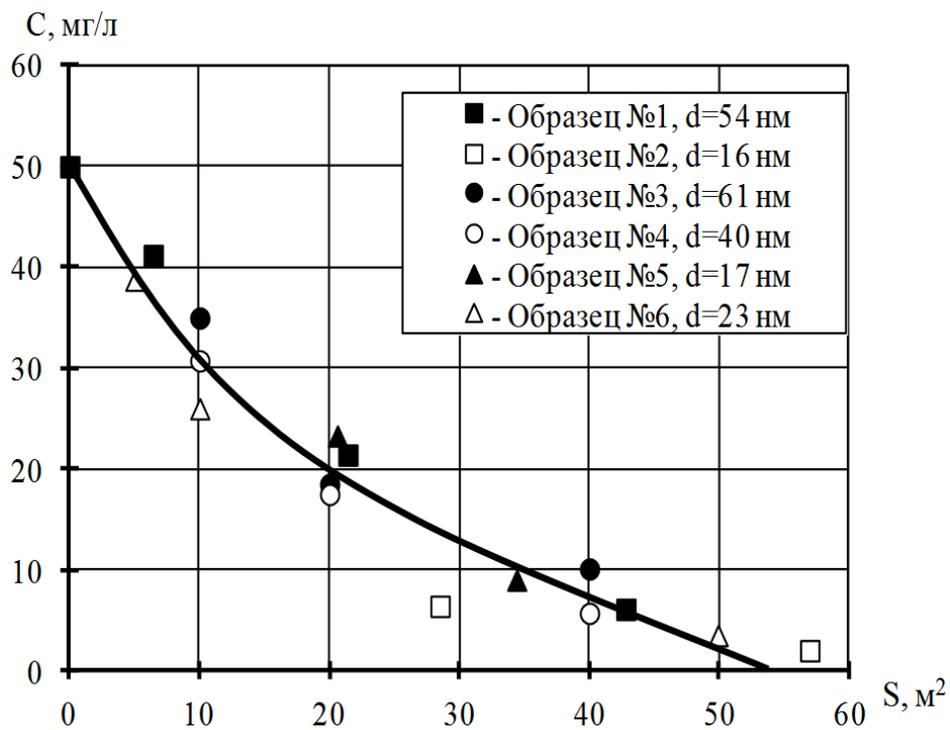


Рис. 3. Изменение концентрации (C) ионов меди в модельном растворе после сорбции при температуре $25 \pm 2^\circ C$ (время выдержки растворов с магнетитом – 7 суток) – верхний рисунок и при температуре $75^\circ C$ (время выдержки растворов с магнетитом – 24 часа) – нижний рисунок. S – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещённых в модельный раствор.

Увеличение продолжительности процесса сорбции также ведёт к уменьшению остаточной концентрации ионов меди в растворе (см. рис. 4).

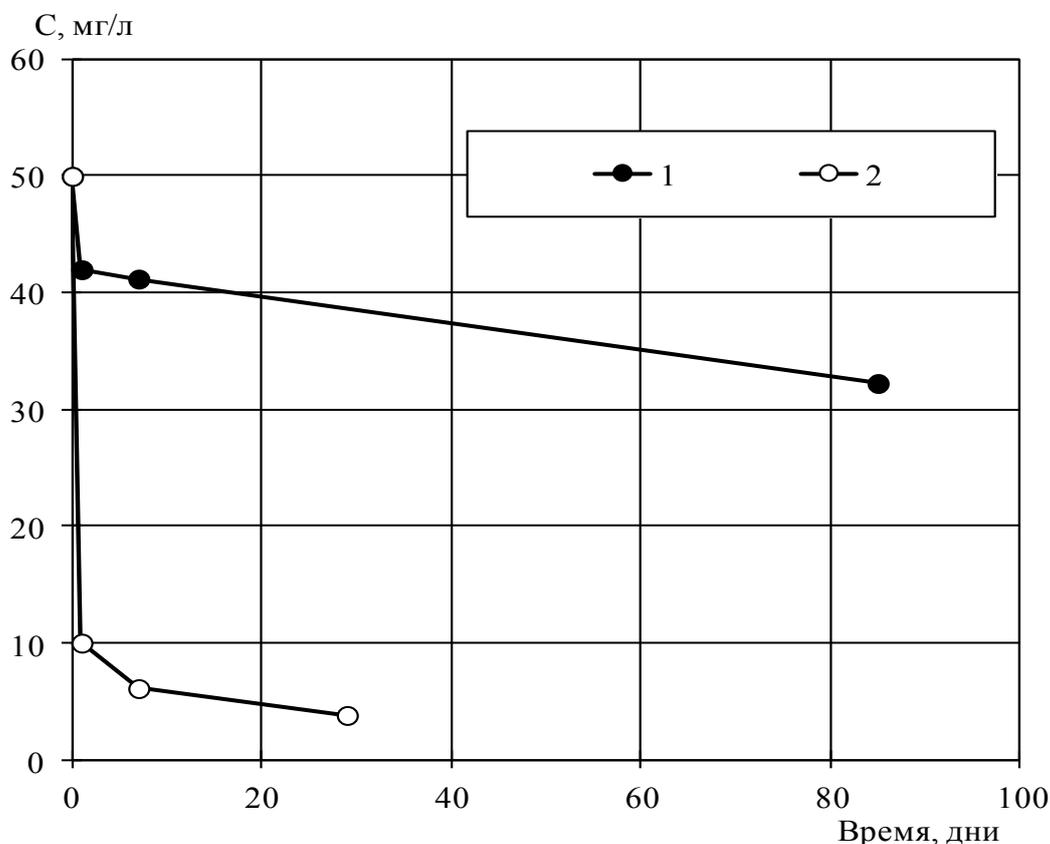


Рис. 4. Кинетика сорбции ионов меди магнетитом (образец № 2) при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$; 1 – $S = 21,4 \text{ м}^2$; 2 – $S = 42,8 \text{ м}^2$

Всё это, как и в случае хрома (VI) [2], свидетельствует о хемосорбционном характере процесса поглощения ионов меди магнетитом. Однако механизм этого процесса пока не ясен и исследования в этом направлении будут продолжены. К сожалению, анализ опубликованных литературных данных пока не выявил аналогичных работ по этому вопросу. Поэтому полученные результаты пока невозможно сопоставить с данными других исследователей.

Работа выполнена в рамках проектов УрО РАН «Разработка новых сорбентов на основе нанокристаллических ферромагнетиков для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов» и «Разработка физико-химических основ технологии очистки сточных и загрязнённых природных вод от ионов тяжёлых металлов (Cr, Cu, Ni) наноразмерным магнетитом».

Библиографический список:

1. **Вайнштейн, И. А.** Очистка и использование сточных вод травильных отделений / И.А. Вайнштейн. – М.: Металлургия, 1986. – С. 82-83.
2. **Линников, О.Д.** Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора наноразмерным магнетитом / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.Г. Шевченко, А.Е. Ермаков, И.В. Медведева, А.А. Мысик, М.А. Уймин, Н.Н. Щеголева, В.В. Платонов, В.В. Осипов // Вода: Химия и экология. – 2011. – № 5. – С. 68-75.
3. **Медведева, И.В.** 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 // 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, 2011. – Вып. 3. – С. 134-142.
4. **Medvedeva, I.** Sedimentation of Fe_3O_4 nanosized magnetic particles in water solution enhanced in a gradient magnetic field / I. Medvedeva, M. Uimin, A. Yermakov, A. Mysik, I. Byzov, T. Nabokova, V. Gaviko, N. Shchegoleva, S. Zhakov, V. Tsurin, O. Linnikov, I. Rodina, V. Platonov, V. Osipov // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – V. 14. – № 3. – P. 740-750.
5. **Tuutijärvi, T.** As (V) adsorption on maghemite nanoparticles / T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, G. Chen // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 166. – № 2-3. – P. 1415-1420.
6. **Zhao, J.** Preparation of Fe_3O_4 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.
7. Унифицированные методы анализа сточных вод / Издание 2-е, исправленное. Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
8. **Кортов, В.С.** Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин, М.А. Уймин, С.В. Никифоров, А.А. Мысик, В.С. Гавико // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – С. 916-920.
9. **Котов, Ю.А.** Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO_2 -лазером / Ю.А. Котов, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, О.М. Саматов, Е.И. Азаркевич, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев, В.В. Платонов // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – С. 76-82.
10. Краткий справочник химика / Издание 4-е, исправленное. Под ред. О.Д. Куриленко. – Киев: Наукова думка, 1974. – 992 с.

УДК 532.614.2+539.183.2+546.26–162

ОБ ИЗМЕНЕНИИ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАНО-АЛМАЗА ПРИ ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА

М.Н. Магомедов

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

Аннотация: рассчитаны изотермо-изоморфные зависимости удельной поверхностной энергии (σ), ее изохорной производной по температуре (σ'), и поверхностного давления (P_{sf}) от размера нано-алмазов из ^{12}C и из ^{13}C при 100К и 4300К. Показано, что отношение $\sigma(^{12}\text{C})/\sigma(^{13}\text{C})$ уменьшается при уменьшении размера вдоль обеих изотерм, а $\sigma'(^{12}\text{C})/\sigma'(^{13}\text{C})$ возрастает с уменьшением размера тем заметнее, чем меньше температура. Отношение $P_{sf}(^{12}\text{C})/P_{sf}(^{13}\text{C})$ возрастает с уменьшением размера тем заметнее, чем больше температура.

Ключевые слова: алмаз, изотопы, температура Дебая, параметр Грюнайзена, поверхностная энергия, поверхностное давление, размерное сжатие.

Углерод имеет два устойчивых изотопа: ^{12}C (его в природном углероде 98,893%) и ^{13}C (его 1,107%). Вопрос о влиянии изотопного состава на свойства алмаза изучается давно [1–4], но до сих пор неясно – какие свойства изменяются, а какие не меняются при вариации m – средней массы атома в кристалле. На сегодня меньше всего изучена изотопная зависимость поверхностных свойств. А что касается изотопной зависимости поверхностных свойств при уменьшении размера нано-алмаза, то она никем еще не изучалась. Поэтому в данной работе будут изучены изменения размерных зависимостей: поверхностной энергии (σ), ее изохорной производной по температуре (σ') и поверхностного давления (P_{sf}) при переходе от алмаза из ^{12}C к алмазу из ^{13}C .

Зависимости поверхностных свойств от размера и формы поверхности при различных температурах для наноалмаза природного изотопного состава ($m=12,01$ а.т.м.) были изучены нами в работе [5]. В данной работе, используя ту же методику, рассчитаны поверхностные свойства как для алмаза с $m=12$ а.т.м., так и для алмаза с $m=13$ а.т.м.. При этом будет учтено различие в параметрах межатомного потенциала данных изотопов.

Так же как в [5; 6, гл. 6] используем RP -модель, т.е. положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы,

который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . В рамках RP -модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при уменьшении размера или при деформации его формы нанокристалла описывается выражением:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad Z_s(f) = \frac{1+2f}{3f^{2/3}}, \quad (1)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ – координационное число для макрокристалла,

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) и поверхностного давления (P_{sf}) были получены выражения [5; 6, гл. 6]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha_s r_0^2} L_e(N, f), \quad \sigma' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -\frac{3 \gamma k_b R^2}{2 \alpha_s (b+2) r_0^2} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (2)$$

$$P_{sf} = P_{is} (1 - \Delta_p),$$

где k_n – первое координационное число, $R = r_0/c$ – линейная относительная плотность, $c = (V/N \alpha)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, $\alpha = \pi/(6k_p)$, k_p – коэффициент упаковки структуры, V – объем нанокристалла, α_s – коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$, k_b – постоянная Больцмана, D и r_0 – глубина и координата минимума парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми-Леннарда-Джонса [6]:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad \text{где } b > a. \quad (3)$$

Входящие в (2) функции имеют следующий вид:

$$L_e(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T), \quad U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a},$$

$$H_w(N, T) = \frac{6 \gamma}{(b+2)} \left[\frac{k_b \Theta_E(N, f)}{D k_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad \gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta_E}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (4)$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3 \Theta}{4 T}.$$

Функции Θ_E и γ – это температура Эйнштейна и параметр Грюнайзена, которые зависят от $k_n(N, f)$, а также от плотности кристалла и

параметров потенциала (3). Выражение для температуры Дебая, которая связана с Θ_E соотношением: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, имеет вид [6, гл. 2; 7]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (5)$$

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

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{h^2}{k_b r_0 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}. \quad (6)$$

Здесь h – постоянная Планка, m – масса атома.

Из (5) для первого и второго параметров Грюнайзена имеем:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \quad X_w = \frac{A_w \xi}{\Theta}. \quad (7)$$

Здесь предполагается, что Θ , γ и q не меняются при изохорном нагреве. В противном случае выражение для Θ примет более сложный вид [6, гл. 2; 7]. Выражения (5)-(7) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для элементарных кристаллов [6, гл. 2; 7].

Функция P_{ls} в (2) – это давление Лапласа, которое определяется изменением площади (Σ) поверхности с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls} = \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial(V/N)} \right]_{T,N} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{V/N} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(V/N)} \right]_{T,N}. \quad (8)$$

Выражение для функции Δ_p из (2) имеет вид [5]:

$$\Delta_p = - \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N}. \quad (9)$$

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial \sigma / \partial \Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема, и поверхностная плотность атомов останется неизменной. Поэтому величина σ для жидкой фазы не будет меняться с ростом Σ , и значение Δ_p будет равным нулю. Что касается твердой фазы, то здесь считать величину Δ_p равной нулю уже нельзя. Более того, наличие функции Δ_p в (2) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы, в частности [5; 6, гл. 6]:

- 1) для нанокристалла всегда выполняется неравенство: $\Delta_p > 0$, т.е. $P_{sf} < P_{ls}$;
- 2) при $\Delta_p > 1$ поверхностное давление растягивает нанокристалл: $P_{sf} < 0$.

Если кристаллическая структура и форма поверхности не меняются при изотермическом изменении удельного объема, то для P_{ls} и Δ_p получим:

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c(N, f)} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1-k_n^*)}{\alpha c(N, f)} \sigma. \quad (10)$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T, N, k_p, f} = 1 + \frac{1}{2L_e(N, f)} \left\{ U(R)' - 9 \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (11)$$

где введены обозначения:

$$U(R)' = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a}, \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}.$$

Как было указано в [1-4; 6, гл. 3] при переходе алмаза из ^{12}C к алмазу из ^{13}C расстояние между центрами ближайших атомов уменьшается, а глубина парного потенциала межатомного взаимодействия (D) возрастают на определенные из эксперимента значения:

$$c^* = \frac{c(^{13}\text{C})}{c(^{12}\text{C})} = 0,99985, \quad D^* = \frac{D(^{13}\text{C})}{D(^{12}\text{C})} = 1,00105. \quad (12)$$

Параметры межатомного потенциала (3) для алмаза из ^{12}C были определены в [6, гл. 3; 8] и апробированы в [4-6]. Используя (12) были определены параметры потенциала (3) и для алмаза из ^{13}C .

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала и рассчитанные из них свойства

$m,$ <i>a.e.m.</i>	$r_0,$ $10^{-10} m$	$D/k_b,$ K	$\Theta,$ K	γ	$q \times 10^3$	$\sigma(100),$ $10^{-3} J/m^2$	$-(\partial\sigma/\partial T)_v,$ $10^{-6} J/m^2 K$
12	1,545	42702,72	1415,0227 2200 [9]	0,95592 0,965 [9]	9,16348	6118,14 _{100 K} 5710,84 _{4300 K} 5710 [10]	0,29771 106,892
13	1,54477	42747,56	1360,9327 2114 [1,9]	0,95628 0,965 [9]	8,79747	6128,61 _{100 K} 5719,03 _{4300 K}	0,41345 107,005
$\frac{F(^{12}\text{C})}{F(^{13}\text{C})}$	0,99985	1,00105	1,03974	0,99962	1,04161	0,99829 _{100 K} 0,99857 _{4300 K}	0,72006 0,99894

В таблице 1 представлены полученные параметры межатомного потенциала для алмаза ($k_n(\infty) = 4$, $k_p = 0,3401$) из ^{12}C и из ^{13}C . При этом для обоих изотопов степени потенциала равны: $b = 3,79$ и $a = 2,21$.

В таблице 1 представлены также рассчитанные значения температуры Дебая, первого и второго параметра Грюнайзена, удельной поверхностной энергии грани (100), и ее производной по температуре. Данные значения получены для макрокристалла ($N = \infty$) при $R = r_0/c = 1$, т.е. при $P = 0$. Расчеты поверхностных параметров выполнены при двух температурах: низкой – 100K (верхнее значение) и высокой – 4300K (нижнее значение).

В нижних строках для Θ , γ и $\sigma(100)$ представлены оценки данных параметров из работ [9,10]. В последней строке таблицы представлены

отношения вышеуказанных значений: $F(^{12}C)/F(^{13}C)$. Как видно из сравнения, согласие расчетных значений для γ и $\sigma(100)$ с оценками других авторов хорошее. Что касается температуры Дебая, то рассчитанное значение Θ несколько меньше экспериментальной оценки. Это связано с тем, что для расчета поверхностных свойств алмаза мы брали глубину межатомного потенциала для пластической (необратимой) деформации. Она определяется из энергии сублимации кристалла при $T=0K$ и $P=0$ [3-6, 8]. Глубина межатомного потенциала, которая используется при расчете упругих (обратимых) свойств алмаза в 2,29 раз больше и рассчитанная на ее основе величина Θ хорошо согласуется с экспериментальной оценкой [4-6]. Здесь величина Θ не важна, ибо цель работы – изучить размерную эволюцию отношения $F(^{12}C)/F(^{13}C)$ для поверхностных свойств алмаза.

Как было показано в [5] при изоморфно-изохорическом (при фиксированной форме: $f = const$, и при постоянной плотности: $R=1$) уменьшении размера нано-алмаза из ^{12}C функции $\Theta(N)$ и $q(N)$ монотонно уменьшаются, а функция $\gamma(N)$ практически не изменяется. Расчеты размерной зависимости отношений $\Theta(^{12}C)/\Theta(^{13}C)$ и $\gamma(^{12}C)/\gamma(^{13}C)$ показали, что при изоморфно-изохорическом ($f=1$, $R=1$) уменьшении размера нано-алмаза функции $\Theta(^{12}C)/\Theta(^{13}C)$ и $\gamma(^{12}C)/\gamma(^{13}C)$ слабо возрастают от значений для макрокристалла (см. табл.) до 1,03988 и 0,99974 при $N=18$. Размерную зависимость для $q(^{12}C)/q(^{13}C)$ от N обнаружить не удалось.

Как было показано в [5] при изоморфно-изохорическом ($f=1$, $R=1$) уменьшении размера нано-алмаза из ^{12}C удельная поверхностная энергия $\sigma(N)$ монотонно уменьшаются, причем это уменьшение тем заметнее, чем больше температура. На рис. 1 показана изоморфно-изохорическая зависимость отношения $\sigma(^{12}C)/\sigma(^{13}C)$ вдоль двух изотерм: 100K и 4300K. Из рис. 1 видно, что отношение $\sigma(^{12}C)/\sigma(^{13}C)$ уменьшается при уменьшении размера алмаза вдоль обеих изотерм.

Как было показано в [5] изохорная производная поверхностной энергии по температуре для нано-алмаза из ^{12}C отрицательна: $\sigma' < 0$. При изоморфно-изохорическом ($f=1$, $R=1$) уменьшении размера величина $|\sigma'(N)|$ монотонно возрастает по величине, причем это возрастание тем заметнее, чем меньше температура. На рис. 2 показана изоморфно-изохорическая зависимость отношения $\sigma'(^{12}C)/\sigma'(^{13}C)$ вдоль двух изотерм:

100K и 4300K. Из рис. 2 видно, что отношение $\sigma'(^{12}\text{C})/\sigma'(^{13}\text{C})$ возрастает с уменьшением размера тем заметнее, чем меньше температура.

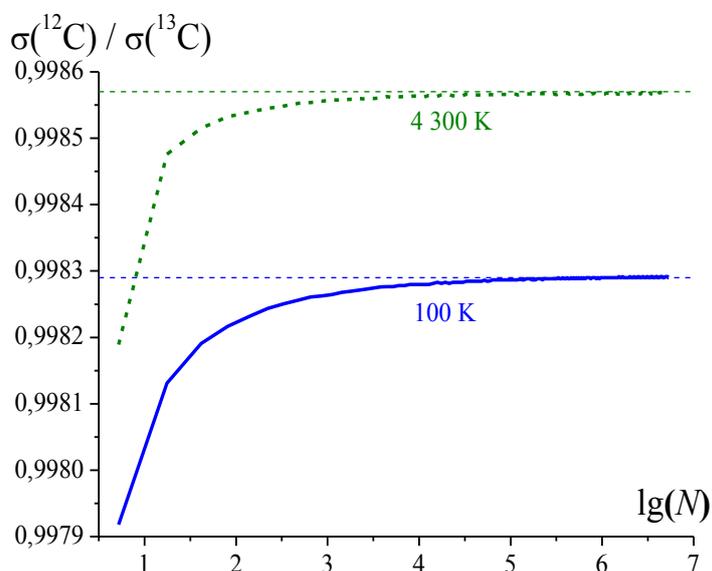


Рис. 1. Изоморфно-изохорическая ($f = 1$, $R = 1$) зависимость отношения $\sigma(^{12}\text{C})/\sigma(^{13}\text{C})$ вдоль двух изотерм: 100K (нижняя сплошная линия) и 4300K (верхняя пунктирная линия). Точечные горизонтали показывают величину $\sigma(^{12}\text{C})/\sigma(^{13}\text{C})$ для макрокристалла ($N = \infty$)

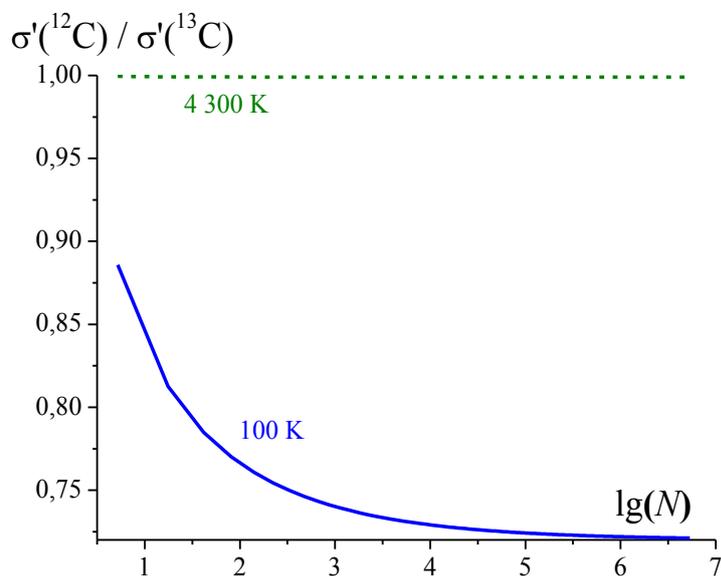


Рис. 2. Изоморфно-изохорическая ($f = 1$, $R = 1$) зависимость отношения $\sigma'(^{12}\text{C})/\sigma'(^{13}\text{C})$ вдоль двух изотерм: 100K (нижняя сплошная линия) и 4300K (верхняя пунктирная линия). Нижняя ось показывают величину $\sigma'(^{12}\text{C})/\sigma'(^{13}\text{C})$ для макрокристалла ($N = \infty$) при 100K

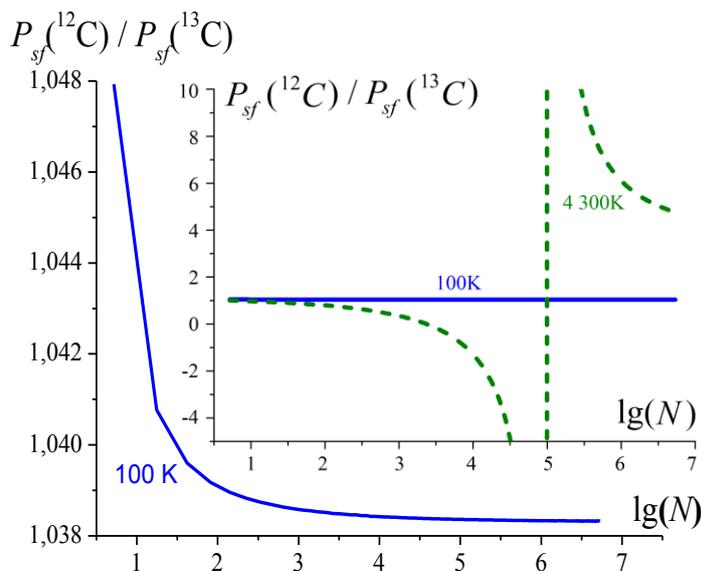


Рис. 3. Изоморфно-изохорическая ($f = 1, R = 1$) зависимость отношения $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C)$ вдоль изотермы $100K$ (нижняя сплошная линия), а на вставке показана зависимость отношения $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C)$ вдоль изотермы $4300K$ (пунктирная линия). При $\lg(N) \cong 4,98655$ данная функция терпит разрыв: $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C) \rightarrow \infty$

В работе [5] было показано, что при изоморфно-изохорическом уменьшении размера nano-алмаза при $100K$ поверхностное давление возрастает: $P_{sf} \sim N^{-1/3}$. Но с повышением температуры это возрастание уменьшается. А при $T > 4000K$ зависимость $P_{sf}(N)$ для малых N заходит в отрицательную область. На рис. 3 показана изоморфно-изохорическая зависимость для отношения $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C)$ при $100K$, а на вставке – эта же зависимость при $4300K$. Из рис. 3 видно, что отношение $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C)$ возрастает с уменьшением размера тем заметнее, чем больше температура nano-алмаза. Причем при $\lg(N) \cong 4,98655$ данная функция терпит разрыв: $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C) \rightarrow \infty$. Это связано с тем, что при $N \cong 96\,950$ зависимость $P_{sf}(^{13}C)$ переходит в отрицательную область, а функция $P_{sf}(^{12}C)$ меняет знак только при $N \cong 2\,350$. Исходя из этого, можно утверждать, что параметр решетки nano-алмаза из ^{12}C сжимается поверхностным давлением сильнее, чем для nano-алмаза из ^{13}C . Причем это различие возрастает с ростом температуры.

Выводы

1. Так как $\sigma(^{13}C) > \sigma(^{12}C)$ и при уменьшении размера и температуры это неравенство усиливается, поэтому при конденсации газовой фазы из смеси

разных изотопов с большей долей вероятности будут образовываться наноконденсаты обогащенные тяжелыми изотопами. Именно это и было экспериментально обнаружено в работе [11] при осаждении алмазов в процессе высокотемпературного разложения углеводородов. Такой же факт был обнаружен в работе [12] при экспериментальном изучении изотопного состава конденсатов Ne , с числом атомов в кластере от 4 до 22. Такие кластеры неона имели изотопов ^{22}Ne заметно больше ($\sim 12,5\%$), чем исходная газовая фаза натурального изотопного состава, где изотопов ^{22}Ne содержится только $\sim 8,7\%$.

2. Так как отношение $P_{sf}(^{12}C)/P_{sf}(^{13}C)$ возрастает с уменьшением размера тем заметнее, чем больше температура, то nano-алмазы из ^{12}C испытывают большее размерное сжатие, чем изоморфные nano-алмазы из ^{13}C .

3. Используя выводы, что при конденсации из газовой фазы с большей вероятностью будут образовываться наноконденсаты обогащенные изотопом ^{13}C , которые будут менее сжаты поверхностным давлением, можно использовать эти эффекты при разработке технологии по изотопному фракционированию и обогащению алмаза.

4. Исходя из полученных результатов, можно ожидать, что число образовавшихся нанокристаллов алмаза можно повысить путем изотопного обогащения исходной фазы графита тяжелым изотопом углерода ^{13}C .

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (гранты № 10-02-00085-а и № 12-08-96500-р-юг-а).

Библиографический список:

1. **Плеханов, В.Г.** Изотопические эффекты в динамике решетки / В.Г. Плеханов // Успехи Физических Наук. – 2003. – Т. 173. – № 7. – С. 711-738.
2. **Магомедов, М.Н.** Об изменении свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода / М.Н. Магомедов // Письма в Журнал Технической Физики. – 2005. – Т. 31. – № 9. – С. 50-57.
3. **Магомедов, М.Н.** Об изменении коэффициента самодиффузии при вариации изотопного состава кристалла / М.Н. Магомедов // Письма в Журнал Технической Физики. – 2006. – Т. 32. – № 10. – С. 40-49.
4. **Магомедов, М.Н.** Об изменении термоупругих свойств при вариации изотопного состава алмаза / М.Н. Магомедов // Теплофизика Высоких Температур. – 2009. – Т. 47. – № 3. – С. 379-387.
5. **Магомедов, М.Н.** О поверхностных свойствах nanoалмаза / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. – 2010. – Т. 52. – № 6. – С. 1206-1214.
6. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
7. **Магомедов, М.Н.** Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33-36.

8. **Магомедов, М.Н.** О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода / М.Н. Магомедов // Журнал неорганической Химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 2057-2067.
9. **Muinov, M.** Raman Scattering in Diamond at High Pressure: Isotopic Effects / M. Muinov, H. Kanda, S.M. Stishov // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – № 18. – P. 13860-13862.
10. **Stekolnikov, A.A.** Shape of Free and Constrained Group-IV Crystallites / A.A. Stekolnikov, F. Bechstedt // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – № 12. – P. 125326-1-125326-12.
11. **Дерягин, Б.В.** Рост алмаза и графита из газовой фазы / Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев – М.: Наука, 1977. – 408 с.
12. **Scheier, P.** Isotope Enrichment in *Ne* Clusters / P. Scheier, T.D. Mark // Journal of Chemical Physics. – 1987. – V. 87. – № 9. – P. 5238-5241.

УДК 539.23:620.18

**ИЗУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО КЛАССА
С ПОМОЩЬЮ ОПЕРАТИВНЫХ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ**

А.К. Мазеева, А.А. Рамалданова, Н.В. Яковлева, Т.И. Бобкова, Е.Ю. Геращенко,
Б.В. Фармаковский

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49
victorm@crism.ru

Аннотация: Рассмотрены реализуемые на базе нанотехнологического комплекса ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей зондовой микроскопии, оптической микроскопии, рентгенофлуоресцентного элементного анализа и др. для анализа структуры разрабатываемых покрытий.

Ключевые слова: *контроль структуры, микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновский флуоресцентный анализ, химический состав, фазовые превращения, пористость, калориметрия, покрытие.*

Перспективным направлением развития современного материаловедения является разработка новых покрытий, повышающих функциональные свойства массивных материалов без значительного удорожания конечного продукта. В ЦНИИ КМ «Прометей» существует несколько направлений по разработке функциональных покрытий износостойкого, коррозионно-стойкого, каталитического, жаропрочного и др. классов с применением различных технологий [1], позволяющих получать покрытия толщиной от нескольких десятков нанометров до нескольких миллиметров. Для достижения заданных характеристик получаемого покрытия необходимо иметь хорошую диагностическую базу, обеспечивающую всестороннее исследование структуры и свойств получаемых материалов. Такая база создана и постоянно модернизируется на платформе ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) [2].

В зависимости от задач, для которых применяется то или иное покрытие, существенными являются различные характеристики материала. Так, в каталитических покрытиях необходимо создавать объёмно-пористую структуру. Оценить пористость материала можно с помощью оптического микроскопа производства Германии Leica DM 2500, обеспечивающего увеличение до 2000 крат (см. рис. 1), с использованием установленного программного обеспечения для обработки изображений.

С помощью данного микроскопа с применением различных схем контрастирования можно проводить качественный металлографический анализ образцов как в отражённом, так и в проходящем свете. При этом установленное программное обеспечение позволяет сразу проводить статистическую обработку данных и оценивать размер структурных

составляющих, а также толщину покрытий от нескольких единиц до нескольких сотен микрон.

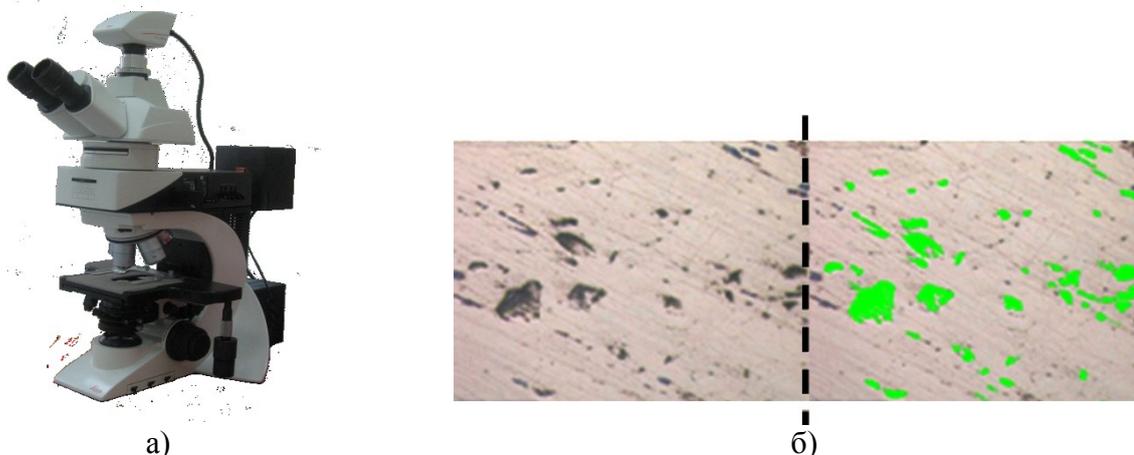


Рис. 1. Реализация метода оптической микроскопии: а) внешний вид оптического микроскопа Leica DM 2500; б) оценка пористости шлифа бронзового покрытия, полученного методом микроплазменного напыления

Для более точной оценки толщины проводящих покрытий, размеров и форм их структурных составляющих в ЦНИИ КМ «Прометей» используется электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH. Используемый в качестве источника электронов вольфрамовый термоэмиссионный катод и устанавливаемые на камеру детекторы позволяют получать информацию о топографии, механических, оптических, электрофизических и других параметрах образца (см. рис. 2).

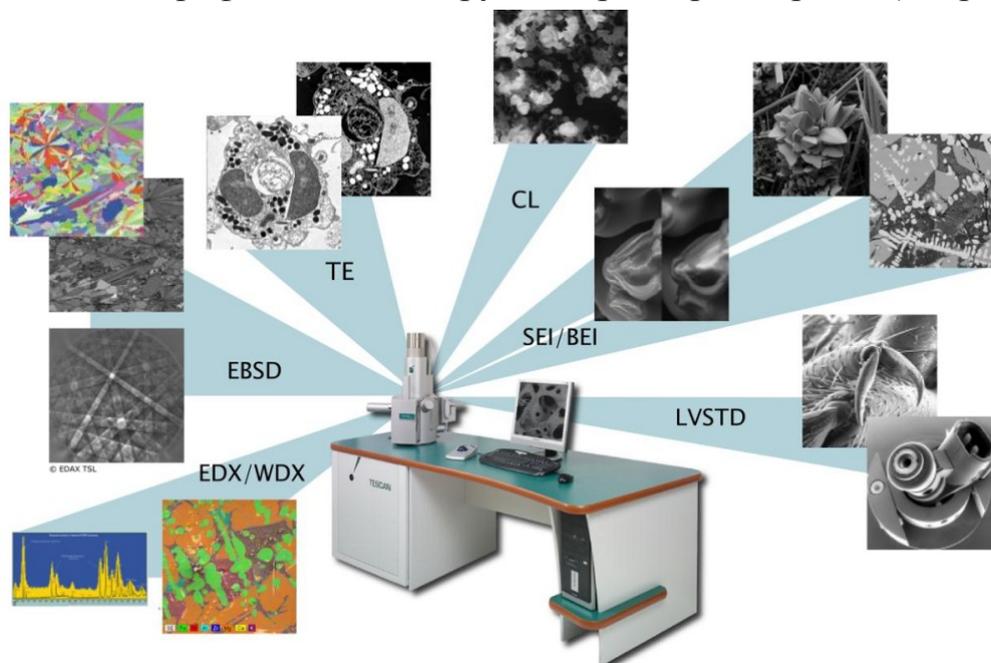


Рис. 2. Возможности использования электронного сканирующего микроскопа TESCAN VEGA-3SBH

Благодаря высокоскоростной системе сканирования с компенсацией статических и динамических искажений можно получать изображения высокого качества, с разрешением 3 нм в режиме высокого вакуума при напряжении 30 кВ. Современное программное обеспечение и полностью автоматизированные настройки микроскопа способствуют уменьшению времени проведения электронномикроскопических исследования с обработкой и анализом изображений.

На рис. 3 представлены наиболее характерные изображения покрытий износостойкого класса, получаемых в ЦНИИ КМ «Прометей».

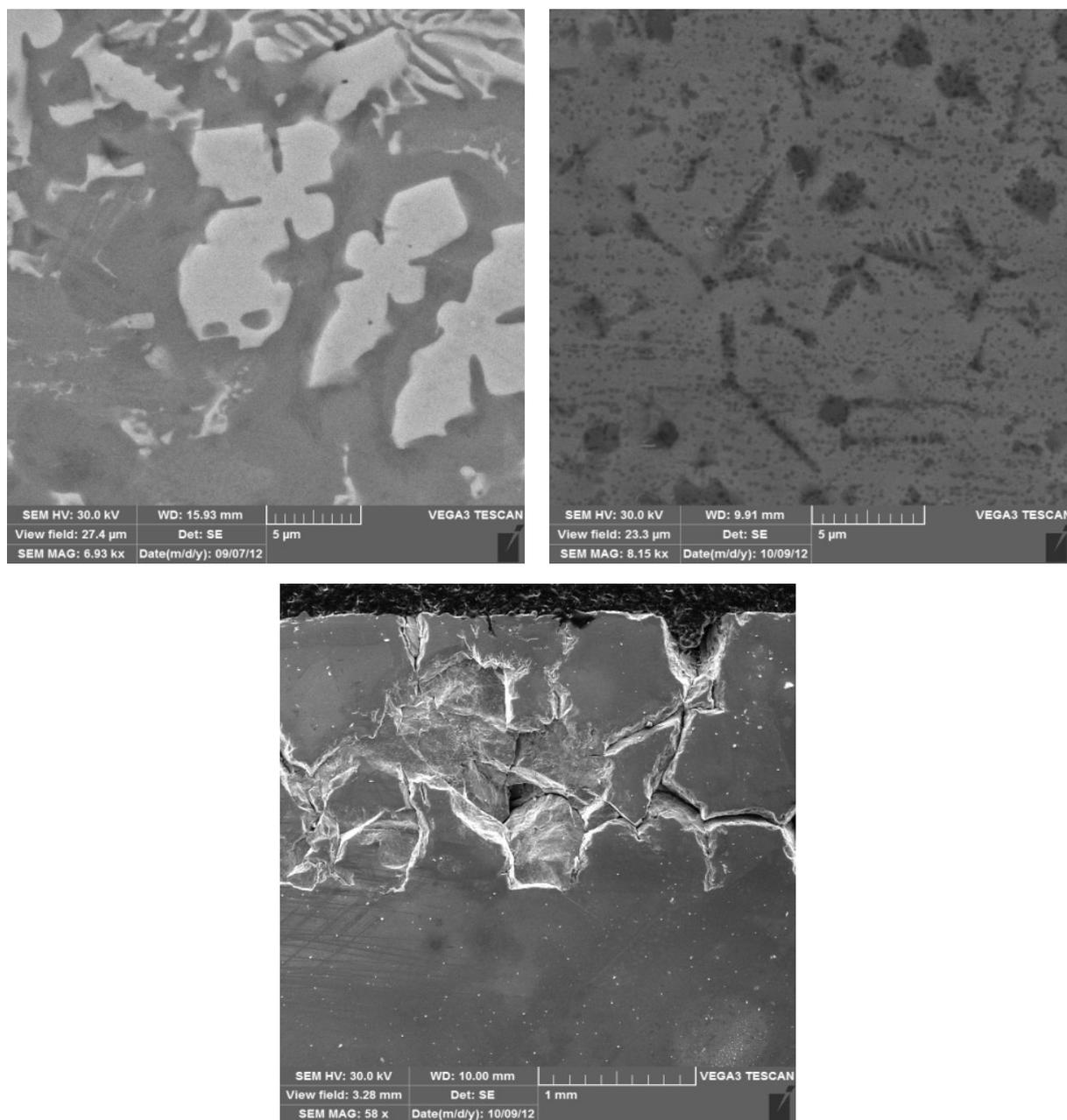


Рис. 3. Микрофотографии различных покрытий, полученные на электронном сканирующем микроскопе VEGA-3SBH

С помощью сканирующего электронного микроскопа возможно также исследовать топографию поверхности образцов. Однако приведённые выше виды анализа не дают представления о химической природе структурных составляющих покрытия.

С помощью имеющегося современного рентгенофлуоресцентного анализатора Niton XL3t (см. рис. 4) определяется интегральный химический состав покрытий.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, т.е. его элементного анализа. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением.

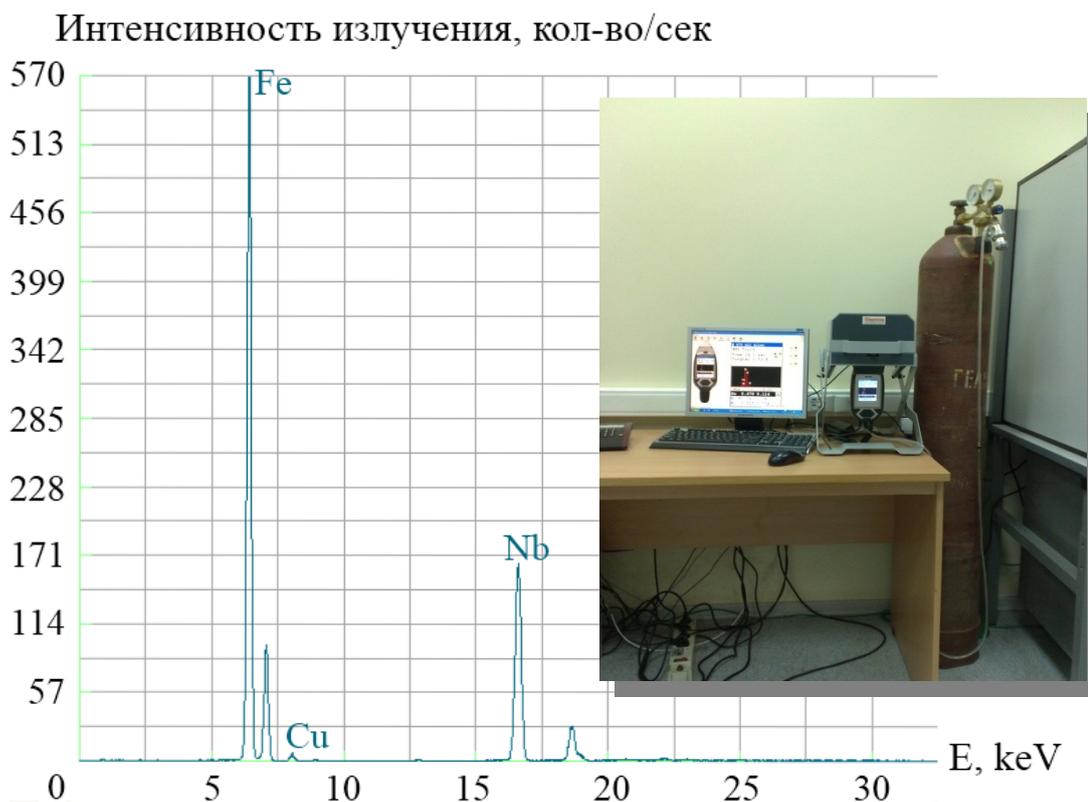


Рис. 4. Проведение рентгено-флуоресцентного анализа с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра Niton XL3t

Выбор «гелиевого» исполнения спектрометра позволяет проводить определение концентраций Mg, Al, Si, P, S . При этом происходит одновременное определение до 25 элементов таблицы Менделеева в течение 30 секунд, что позволяет проводить оперативный входной и выходной контроль исследуемых материалов по их химическому составу.

При исследованиях структурообразования в покрытии необходимо знать не только его элементный состав, но и качественное и количественное содержание образующихся фаз. Наиболее точным является метод рентгеновской дифракции, реализуемый в ЦНИИ КМ «Прометей» с применением дифрактометра высокого разрешения Bruker D8 Advance с Cu-анодом (см. рис. 5). Данный прибор позволяет исследовать не только плоские, но и порошковые образцы различной природы на наличие оксидов, нитридов, интерметаллидов и других фаз, и проводить их полуколичественный и количественный анализ. Существующие методики позволяют определить средний размер кристаллитов в нанокристаллических материалах, а также объёмное содержание кристаллической фазы в аморфной матрице.



Рис. 5. Внешний вид дифрактометра рентгеновского D8 ADVANCE фирмы «Bruker»

Для исследования плоских образцов используется вращающийся держатель образца. Вращение образца относительно нормали к его поверхности устраняет влияние размеров частиц и их ориентации в сторону большего содержания. При работе на Bruker D8 ADVANCE реализуется фокусирующая схема съёмки Брэгга-Брентано. Данный режим съёмки является универсальным для большинства видов рентгеноструктурного анализа. Однако для некоторых тонких покрытий используется схема фокусировки скользящего пучка, позволяющая более качественно провести фазовый анализ покрытия и снизить сигнал от материала подложки.

Для обработки результатов измерений используется программный пакет для первичной обработки данных «DIFFRAC plus BASIC», программа поиска фаз «DIFFRAC plus SEARCH» и база

кристаллографических данных PDF2-2007. Также для количественного фазового анализа и параметров кристаллических структур используется аналитическая программа «DIFFRAC plus Topas». Данный программный пакет облегчает проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, делая его практически полностью автоматизированным.

Таким образом, в зависимости от поставленных задач, с помощью дифрактометра D8 ADVANCE фирмы «Bruker» можно дать развёрнутую характеристику фазового и структурного состояния исследуемого покрытия.

Наряду с исследованием фазовых и структурных составляющих в стабильном и метастабильном состояниях проводятся также исследования фазовых превращений в динамическом режиме под воздействием температуры методами термического анализа. Разновидностью данного анализа является совмещенный метод термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии, для которого используется устройство совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 1 HF 1600 производства швейцарской фирмы Mettler Toledo. Данный прибор позволяет проводить измерения в диапазоне температур 25–1600°C с различными скоростями нагрева. В зависимости от выбранного температурного режима можно изучать процесс при нагревании, охлаждении или постоянной температуре. Реализуемый метод основан на одновременной регистрации изменения массы и теплового потока при изменении температуры и времени. В процессе изменения температуры происходят различные процессы в материале, например окисление, кристаллизация, стеклование, фазовое превращение, при этом происходит изменение теплового потока и массы образца. На основании полученных данных строятся ТГА/ДСК кривые, с помощью которых можно определить величину удельной теплоты, температуры начала и конца превращения и изменение массы.

Одним из наиболее информативных методов исследования структуры и свойств нанокристаллических покрытий является атомно-силовая микроскопия. Сканирующий атомно-силовой нанотвердомер «НаноСкан-3D», позволяет исследовать микротвёрдость и структуру покрытий посредством регистрации параметров взаимодействия острой иглы-индентора, имеющей форму трехгранной пирамиды Берковича (см. рис. 6, верхний рисунок), с поверхностью исследуемого образца. Данный прибор сочетает в себе возможности сканирующего зондового микроскопа с возможностью измерения механических свойств исследуемого образца.

Главным отличием НаноСкан-3D является применение пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции (рис. 6, средний

рисунок) с высокой изгибной жесткостью консоли ($\sim 2 \cdot 10^4$ Н/м). Использование режима резонансных колебаний позволяет осуществлять контроль контакта острия зонда с поверхностью по двум параметрам: изменение амплитуды и частоты колебаний зонда. Действие «НаноСкан-3D» основано на обработке сигнала, поступающего с зонда при изменении частоты или амплитуды его колебаний в процессе контакта с поверхностью, что позволяет определить геометрию поверхности образца, построить карты распределения физико-химических и электрических свойств, а также вычислить микротвёрдость и модуль упругости на локальных участках образца. В результате построчного сканирования получается 2D –изображение поверхности, которое легко преобразуется в трехмерное изображение (рис. 6, нижний рисунок). Исследование топографии поверхности позволяет различать области поверхности с разными механическими свойствами, характерных для гетерофазных материалов.

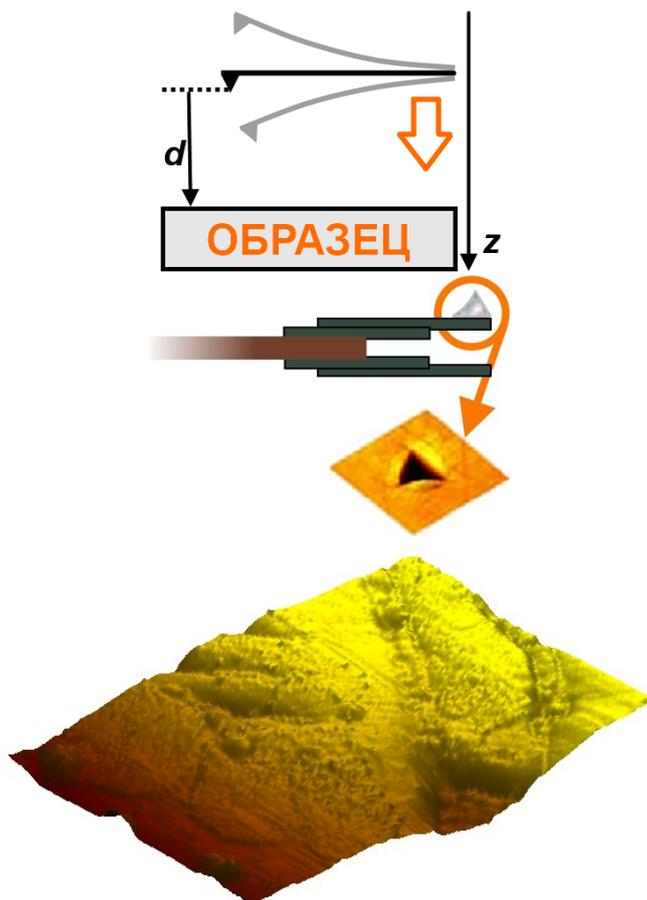


Рис. 6. Кантилевер (верхний рисунок), пирамида Берковича (средний рисунок); трёхмерное изображение исследуемой поверхности (нижний рисунок)

НаноСкан-3D используется для измерения твердости в диапазоне до 80 ГПа методами склерометрии и наноиндентирования, измерения модуля

упругости (Юнга) в диапазоне значений до 1000 ГПа методом наноиндентирования и методом силовой спектроскопии.

Среди разрабатываемых в ЦНИИ КМ «Прометей» покрытий особое место занимают объемно-пористые покрытия для катализаторов. Для данного вида покрытий крайне важной характеристикой является удельная пористость материала. Измерения данного параметра проводятся на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и пористости «Tristar 3020» фирмы «Micromeritics Instrument Corp» с помощью метода физической сорбции газов. Достоинство прибора заключается в измерении не только различных дисперсных и пористых материалов, но и наноматериалов и нанопорошков. Кроме измерения удельной поверхности по методу БЭТ и Лэнгмюра, данный прибор позволяет проводить измерения среднего размера пор, объем пор и распределение пор по размерам.

Таким образом, имеющаяся в нанотехнологическом комплексе ЦНИИ КМ «Прометей» диагностическая база позволяет оперативно и всесторонне исследовать получаемые покрытия различных классов, что способствует отработке технологических режимов их получения и обработки и достижению высокого уровня функциональных свойств разрабатываемых материалов. Эффективное использование оперативного диагностического оборудования существенно снижает время цикла от исследования до внедрения.

Библиографический список:

1. **Горынин, И.В.** Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов / И.В. Горынин // Исследования и разработки. Российские нанотехнологии. – 2007. – Т.2. – № 3-4. – С. 36-57.
2. **Gorynin, I.** Projects of Federal State Unitary Enterprise Central Research Institute of Structural Materials «Prometey» in the Field of Structural Nanomaterials / I. Gorynin, V. Malyshevsky, B. Farmakovsky // INRussia. Innovations and Nanotechnologies of Russia. – 2012. – №1 (2). – P. 64-68.

УДК 537.91+539.534.9

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА ВИСМУТА В АТМОСФЕРЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов

Орловский государственный университет, 302026, Орел, Комсомольская, 95

O.I.Markov@mail.ru

Аннотация: Проведено АСМ-исследование морфологии поверхности скола монокристалла висмута после выдержки в среде атомарного водорода. Установлено, что рельеф поверхности изменяется в результате возникновения наноструктурных образований.

Ключевые слова: атомарный водород, висмут, самоорганизация.

1. Введение

Актуальными задачами современной физики поверхности являются изучение свойств чистых поверхностей монокристаллов, процессов формирования на них наноструктур, исследование основных атомных механизмов, связанных с самоорганизацией наноструктур на поверхности. Неравновесные процессы, внимание к исследованиям которых возникло сравнительно недавно, нередко сопровождаются явлениями самоорганизации структурных элементов, что проявляется в образовании новых физических свойств системы.

Обработка поверхности материалов активной средой приводит к модификации поверхности [1], образованию наноструктур, что существенно изменяет ее физико-химические свойства. Атомарный водород (H) используется не только для очистки поверхности полупроводников от оксидов, пылевых частиц и органических загрязнений, а также для гидрогенизации приповерхностной области полупроводниковых структур. Адсорбированный водород воздействует на физические свойства полупроводников [2]. Его взаимодействие с поверхностными фазами металл – кремний приводит к самоорганизации нанокластеров металла [3], поэтому явления, которые происходят при взаимодействии H с твердым телом, представляют интерес с фундаментальной точки зрения. В данной работе исследовано воздействие атомарного водорода на морфологию поверхности Bi (111) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в воздушной среде.

2. Методика эксперимента и обсуждение.

В качестве исследуемого объекта использовался монокристалл висмута, выращенного методом горизонтальной зонной

перекристаллизации из исходного материала марки Ви-000, подвергнутого дополнительной зонной очистке. Для предотвращения образования дефектов в монокристаллах висмута использовался электроискровой способ вырезания образцов из слитков. Исследуемые поверхности готовились путем скалывания кристалла *Bi* по плоскости совершенной спайности (111) в жидком азоте. Концентрацию дислокаций определяли по ямкам травления. Металлографические исследования показали, что монокристаллы висмута имеют плотность дислокаций 10^9 см^{-2} , дефекты распределены по поверхности скола равномерно.

Монокристалл висмута обрабатывался в среде атомарного водорода. В опытах использовался диссоциированный водород чистотой 99,995% с концентрацией активных частиц 10^{13} см^{-3} , полученный в результате высокочастотного электрического разряда. Поверхность образцов висмута исследовалась методами атомно-силовой микроскопии с помощью мультимикроскопа СММ-2000 на воздухе при нормальных условиях в полуконтактном режиме. Использовались *Si* - кантилеверы марки MSCT-AU с радиусом закругления острия 30 нм (согласно паспортным данным). Измерялись высота образований, латеральный размер образований по основанию и поверхностная плотность образований.

3. Результаты и обсуждение.

Исходная поверхность скола образца монокристалла висмута содержала только ступени и террасы. После экспозиции в водороде в течение $t=7$ мин на поверхности образовался массив однородных выступов с максимальной высотой 150 нм и плотностью $N \approx 3,7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Обработка в потоке H в течение 30 мин изменяет параметры: латеральные размеры увеличиваются до 250 нм, максимальная высота – до 140 нм при плотности выступов $N \approx 4,44 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. После 60 минутной обработки происходит существенное изменение морфологии поверхности монокристалла висмута, на ней формируются крупные выступы размером около 280 нм, их плотность составляет $N \approx 4,9 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Однородные выступы, близкие по форме и геометрическим параметрам, обычно доминируют на разных участках поверхности. Нановыступы в виде одиночных треугольных пирамид и их скоплений (рис. 1) расположены на фоне однородного рельефа, образованного нановыступами. Одиночные пирамиды с длиной сторон основания 150–200 нм и углами между ними 60° имеют угол наклона граней $54^\circ \sim 55^\circ$ (см. рис. 2а). Часто встречающиеся углы наклона грани у основания пирамиды $\sim 56^\circ$ и у вершины $\sim 20^\circ$ позволяют заключить, что грани

пирамид, образованы плоскостями $\{100\}$ и $\{112\}$ что согласуется с формами роста ромбоэдрического кристалла. Округлые фигуры на поверхности образованы сросшимися пирамидами.

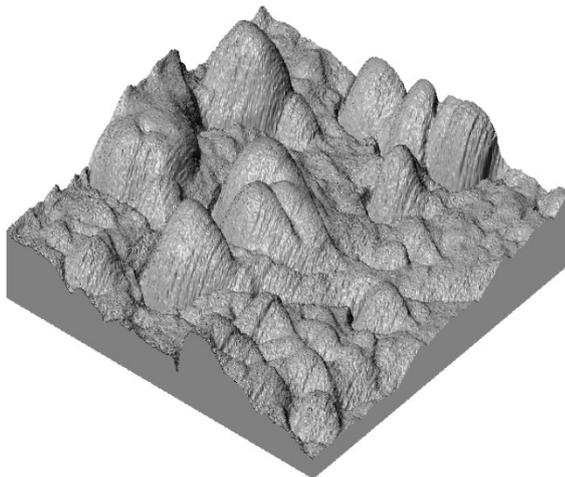


Рис. 1. 3D-изображение структуры участка поверхности монокристалла висмута после облучения атомарным водородом

Полученные данные позволяют предложить модель процесса формирования нановыступов в ходе облучения поверхности монокристалла висмута атомарным водородом. Физико-химические процессы, происходящие при взаимодействии поверхности твердых тел с активной газовой средой, сопровождаются активным энергообменом. Энергия, выделяющаяся в результате восстановления молекулярного водорода, может привести к генерации фононов, возбуждению электронной подсистемы, активации атомов кристалла, что приводит к его распылению. При рекомбинации атомарного водорода на поверхности кристалла выделяется значительная энергия – 4,48 эВ на один акт рекомбинации [4]. Энергия связи атомов висмута составляет 2,15 эВ [5]. Поскольку при передаче энергии рекомбинации одному атому висмута он может получить значительную скорость ~ 1500 м/с, то можно предположить, что основным механизмом, ответственным за модификацию поверхности монокристалла висмута потоком H является распыление атомов. Такой процесс образования кратеров, бугорков и ямок наблюдался при ионной бомбардировке поверхности кристаллов [6].

Как отмечается в [7], формирование особенностей структуры поверхности при ионном травлении вызвано колебаниями скорости распыления атомов на поверхности вследствие наличия на ней нерегулярностей и дефектов. Влияние структурных дефектов на низкотемпературную диффузию под действием атомарного водорода рассмотрено в работе [8]. Основными дефектами кристаллов являются дислокации, а также появляющиеся при скалывании ступени и террасы.

Поскольку плотность нановыступов в данном случае составляет $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$, то можно предположить, что основную роль в формировании нановыступов при обработке поверхности висмута атомарным водородом играют дислокации и ступени.

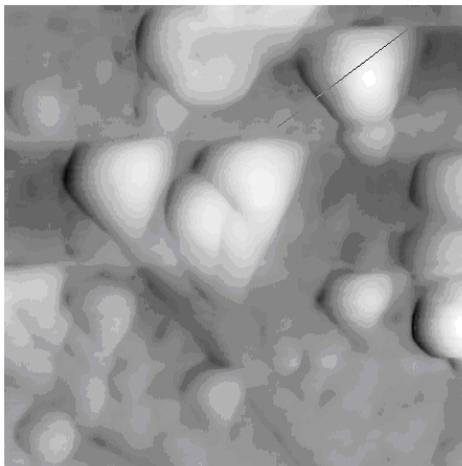


Рис. 2а. АСМ – изображение скола $Bi(111)$ после обработки в потоке H в течение 60 мин (размеры скана 714 нм \times 781 нм)

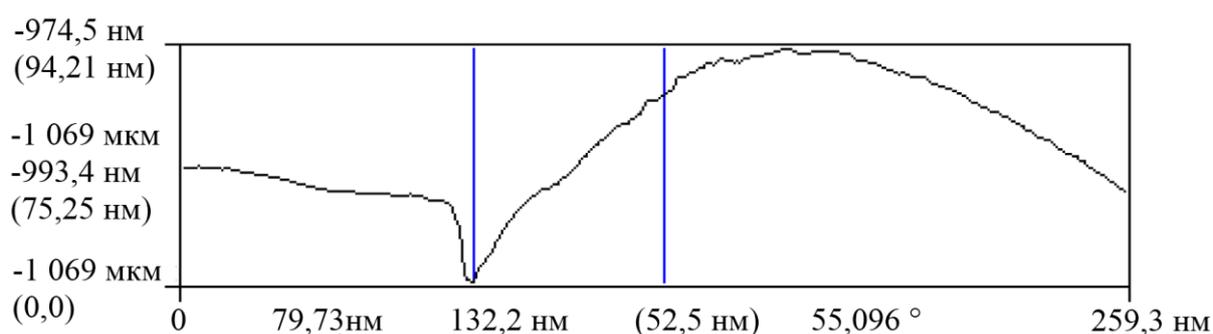


Рис. 2б. Профилограмма сечения пирамиды

Эволюция поверхности твердых тел под действием ионной бомбардировки подробно рассмотрена с помощью компьютерного моделирования методом статистических испытаний [9]. С учетом распыления и ионно-стимулированной миграции атомов эволюция рельефа поверхности кристалла происходит следующим образом. Первоначальная бомбардировка приводит к появлению в месте выхода дислокации ямки травления. По мере роста толщины распыляемого слоя на дне ямок появляются мигрирующие атомы висмута. В центре ямки будет происходить рост выступа, так как мигрирующие атомы висмута прикрепляются в местах, где много разорванных связей. При продолжительном облучении большие выступы растут за счет оттока атомов Bi от меньших по размерам образований путем поверхностной диффузии. В дальнейшем, по мере роста выступа, усиливается его

распыление, которое не компенсируется мигрирующими атомами, что приводит к уменьшению среднеквадратичной высоты выступов h .

Временная зависимость среднеквадратичной высоты выступов представлена на рис. 3. Сначала наблюдается ее быстрый рост, затем медленный подъем, после достижения максимума, происходит медленный спад. Если предположить, что толщина распыляемого слоя линейно меняется с течением времени, то качественно эти графики подобны рассчитанным временным изменениям высоты конуса (рис. 4) [9].

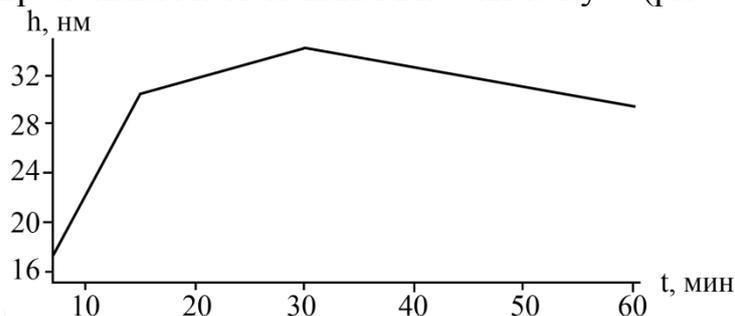


Рис. 3. Изменение среднеквадратичной высоты выступов с течением времени обработки атомарным водородом

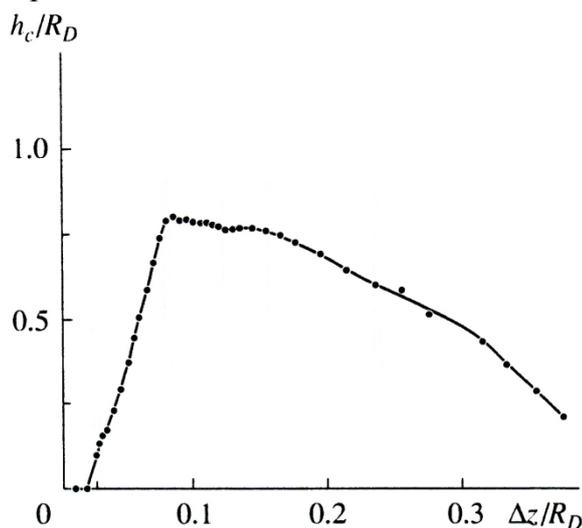


Рис. 4. Зависимость высоты конуса h_c от толщины распыляемого слоя ровной поверхности Δz в координатах h_c/R_D и $\Delta z/R_D$. (R_D - расстояние на которое перемещается атом из точки возбуждения; Δz - толщина распыляемого слоя ровной поверхности, h_c - высота конуса) [9]

4. Заключение

В настоящей работе проведены исследования воздействия атомарного водорода H , получаемого путем диссоциации молекулярного водорода с помощью высокочастотного разряда, на морфологию поверхности монокристалла висмута. Выявлено возникновение

микрорельефа на плоскости скола (111) монокристалла висмута после ее обработки атомарным водородом. Установлено [10, 11], что происходит селективное распыление поверхности кристалла висмута; процесс модификации поверхности зависит от длительности облучения. Воздействие атомарного водорода приводит к появлению на поверхности монокристаллов висмута ансамбля нановыступов в форме ограненных пирамид с треугольным основанием. Анализ результатов позволяет предположить предопределяющую роль дефектов в формировании микрорельефа поверхности монокристаллов висмута в результате взаимодействия с атомарным водородом.

Библиографический список:

1. **Черныш, В.С.** Формирование нанорельефа при ионном облучении поверхности германия и кремния / В.С. Черныш, А.С. Патракеев, Е.С. Солдатов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 12. – С. 25-29.
2. **Жавжаров, Е.Л.** Воздействие атомарного водорода на свойства кристаллов элементарных полупроводников / Е.Л. Жавжаров, В.М. Матюшин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 12. – С. 36-39.
3. **Оура, К.** Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
4. **Соколов, А.А.** Квантовая механика. / А.А Соколов и др. – М.: Наука, 1979. – 528с.
5. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
6. **Сангвал, К.** Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
7. **Зимин, С. П.** Морфология поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Eu_xSe$ после плазменной обработки / С.П. Зимин, Е.С. Горлачев, М.Н. Герке, С.В. Кутровская, И.И. Амиров // Известия ВУЗов. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 11. – С. 90-93.
8. **Матюшин, В.М.** Влияние атомарного водорода на поверхность гетерогенной полупроводниковой структуры / В.М. Матюшин, Д.А. Полеха // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 10. – С. 93-95.
9. **Сотников, В. М.** Эволюция поверхности конуса при ионной бомбардировке / В. М. Сотников // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 5. – С. 636-640.
10. **Марков, О.И.** Эффект самоорганизации структур при облучении атомарным водородом / О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // XI международная конференция «Структурные основы модификации материалов «МНТ-XI»: Тезисы докладов, Обнинск (15-17 июня 2011). – Обнинск: ИАТЭ, 2011. – С. 59-64.
11. **Марков, О.И.** Явление самоорганизации структуры поверхности монокристалла висмута под действием атомарного водорода / О.И. Марков, Ю.В. Хрипунов // Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИТТ 2011): Материалы конференции, Минск, Белоруссия (20-22 сентября 2011). – Минск: БГУ, 2011. – С. 59-62.

УДК 538.9

**СВЧ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ОСЛАБЛЕНИЕ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ
ЖЕЛЕЗА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ**

С.Ю. Молчанов¹, Н.М. Ушаков²

¹*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
canishe@yandex.ru*

²*Саратовский филиал Института Радиотехники и Электроники им.
В.А. Котельникова РАН, 410019, Саратов, ул. Зеленая, 38
ntu@bk.ru*

Аннотация: Приведены результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь на частотах от 1 ГГц до 18 ГГц в образцах полимерных композитных наноматериалов на основе оксидов железа и сульфида кадмия, стабилизированных в объеме полипропилена и на поверхности тефлона соответственно. Исследования проведены в открытой атмосфере при комнатной температуре.

Ключевые слова: *нанокompозит, наночастица, диэлектрические свойства, сверхвысокие частоты.*

Работы по исследованию полимерных композитных материалов занимают одно из важнейших мест в современной радиотехнике и электронике [1]. Такие нанокompозиты обладают уникальными свойствами и значительно меньшей себестоимостью при изготовлении, особенно в промышленных условиях, по сравнению с традиционными кристаллическими материалами. Диэлектрические свойства полимерных нанокompозитов исследовались на низких частотах (от 1 кГц до 1 МГц) и в оптическом диапазоне. Однако в СВЧ диапазоне исследования только начинают проводиться [2]. Целью настоящей работы явились измерения комплексной диэлектрической функции и потерь в СВЧ диапазоне от 1 до 18 ГГц в образцах полимерных композитных наноматериалов на основе оксидов железа и сульфида кадмия, стабилизированных в объеме полипропилена и поверхности тефлона соответственно.

При лабораторных исследованиях комплексной диэлектрической проницаемости диэлектрических материалов в диапазоне СВЧ используются разные методы, среди которых известен метод с использованием стандартной панорамной аппаратуры для автоматизированного измерения коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) в волноводно-коаксиальных и полосковых трактах [3], которая существенно облегчает измерения по сравнению с методиками основанными на измерительных линиях. Измерения проводились на

панорамных измерителях КСВН типа P2-103, P2-104 и P2-108. Фотография установки показана на рис. 1



Рис. 1. Установка для измерения диэлектрических свойств нанокompозитов в диапазоне от 2 до 18 ГГц

Исследовались образцы в диапазоне частот от 1–18 ГГц, состоящие из наночастиц Fe/Fe_xO_y ($x=2(3)$, $y=3(4)$) и CdS , стабилизированных в объеме полипропиленовой матрицы и поверхности тефлона соответственно. По форме железосодержащие образцы представляли собой толстые пленки круглой формы толщиной от 60 до 150 мкм и диаметром до 10 мм. Особенностью образцов с наночастицами сульфида кадмия является то, что наночастицы в процессе синтеза стабилизированы на поверхности тефлона. В свою очередь гранулы тефлона размером 100–200 нм с наночастицами CdS 5% масс. на поверхности помещены во внешний стабилизатор – «жидкое стекло» в соотношении 1:1. Сушка образцов в вакууме позволяла изготавливать образцы в твердой фазе нужной формы. В ходе измерений исследуемый образец помещался на узкий полосок короткозамкнутой несимметричной полосковой линии передачи, соединенной со стандартной линией передачи 50 Ом. Отражённые волны от образца, расположенного у короткозамкнутого конца линии передачи, через детекторную головку и опорные сигналы от СВЧ генератора поступали на индикатор-приемник. По полученным наблюдениям на экране индикатора частотной зависимости $КСВН$ можно рассчитать значение коэффициента отражения. В линии передачи $КСВН$ связан с модулем коэффициента отражения $|\Gamma|$ следующим соотношением:

$$|\Gamma| = \frac{(КСВН - 1)}{(КСВН + 1)}.$$

Для расчёта коэффициента затухания в неперах α воспользуемся методикой предложенной в [3]:

$$\alpha = 0,5 \cdot \ln I / |\Gamma| \text{ (неп)}.$$

Определим составляющие реальной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости для коаксиальной линии передачи связанные с параметрами α и β соотношениями:

$$\varepsilon' = (\beta^2 - \alpha^2) / \beta_0^2; \quad \varepsilon'' = 2\alpha\beta / \beta_0^2,$$

где β – коэффициент фазы представляемый в виде:

$$\beta = 2\pi / \lambda_e \text{ [рад/м]},$$

$$\beta_0 = 2\pi / \lambda_g \text{ [рад/м]},$$

где λ_e – длина волны в образце $\lambda_e = \lambda_g \cdot (1 - |\Gamma|) / (1 + |\Gamma|)$ [м], λ_g – длина волны в свободном пространстве.

На рис. 2 показаны результаты измерения реальной части диэлектрической функции и тангенса угла потерь от частоты для образцов железосодержащего нанокompозита с концентрацией 6 и 15% масс., измеренные при нормальных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении) в диапазоне 1–8 ГГц. Измерения в диапазоне 8–18 ГГц не выявили особенностей частотных характеристик диэлектрической функции для данных материалов. Значения диэлектрической проницаемости монотонно уменьшались от 4 до 3,2.

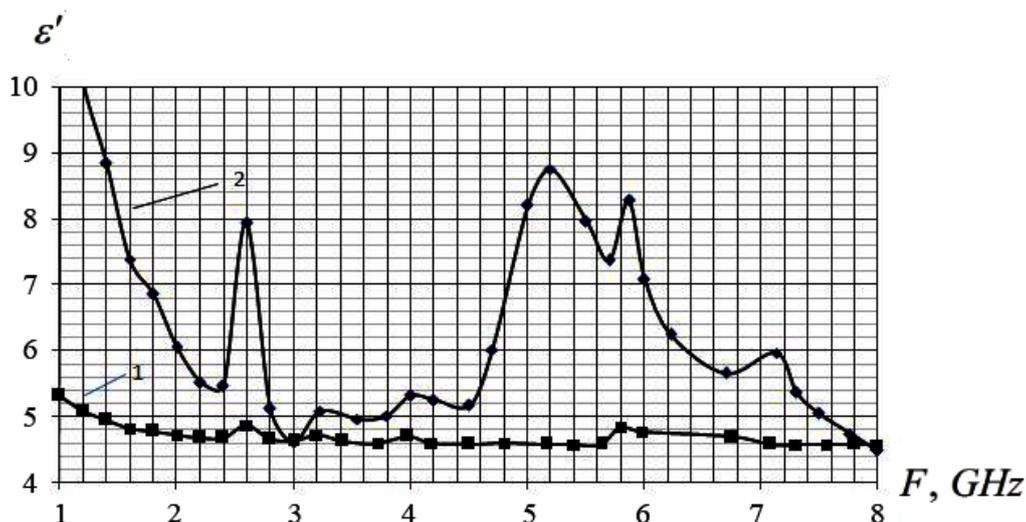


Рис. 2. Частотная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости нанокompозитов $Fe-Fe_2O_3$ 6% масс. и 15% масс.- ПЭВД. 1–6% масс. $Fe-Fe_2O_3-PE$; 2–15% масс. $Fe-Fe_2O_3-PE$

При анализе погрешностей измерения ε' была установлена зависимость от погрешности определения частоты по шкале измерителя КСВН (20%). Для уменьшения погрешностей измерения генератор качающейся частоты градуировался при помощи частотомера. При

использовании такой методики и градуировке частоты генератора на установке измерения обеспечивают достаточную точность (не хуже 3%).

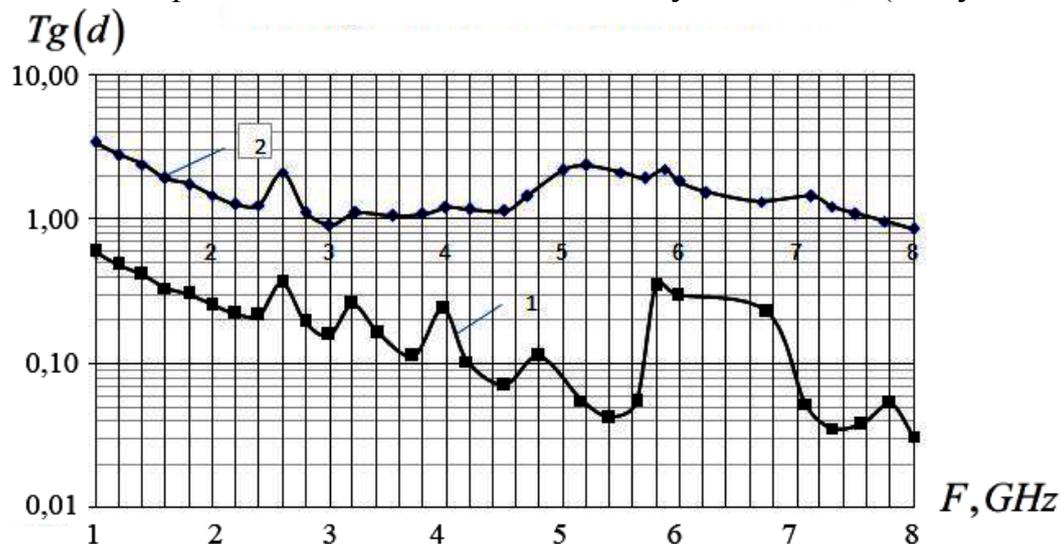


Рис. 3. Частотная зависимость тангенса угла нанокompозита $Fe-Fe_2O_3$, 6% масс. и 15% масс.- ПЭВД. 1–6% масс. $Fe-Fe_2O_3$ – ПЭВД; 2–15% масс. $Fe-Fe_2O_3$ – ПЭВД

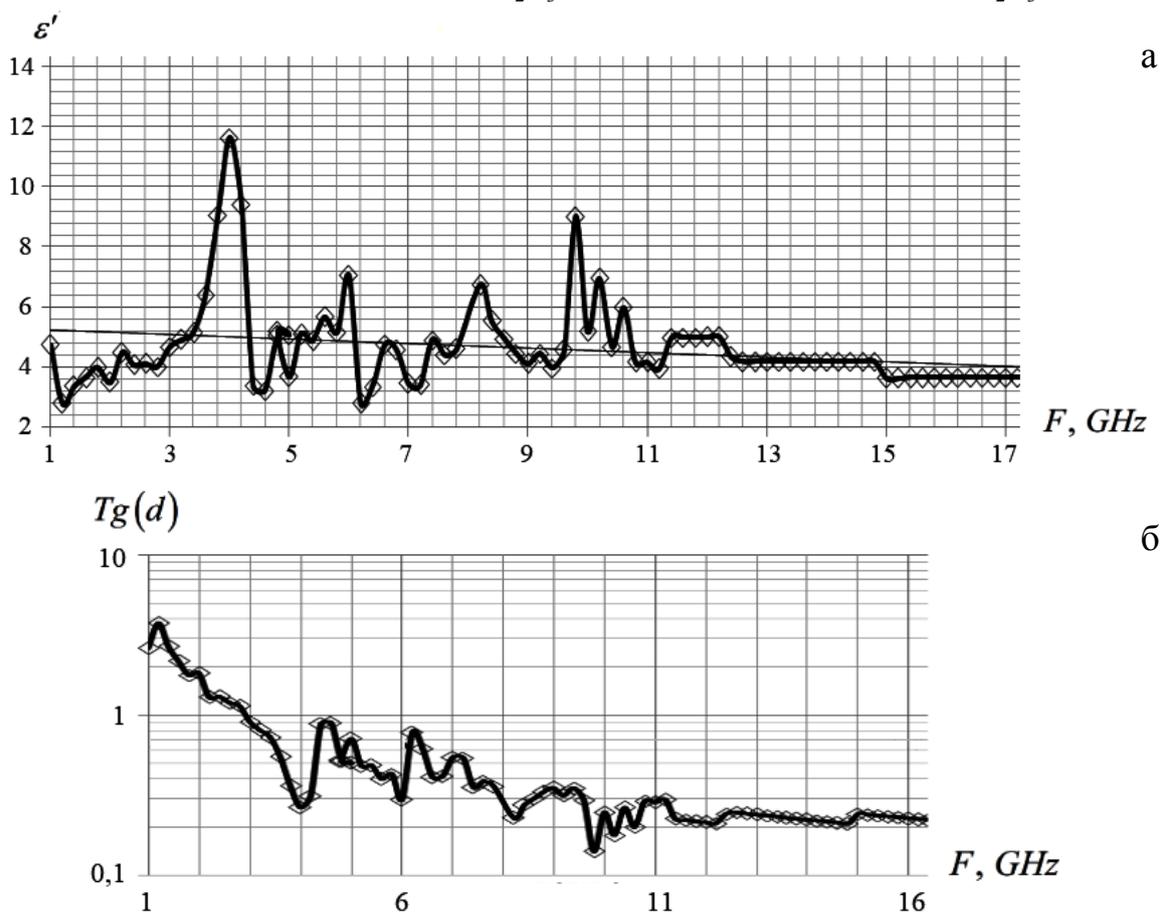


Рис. 4. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь нанокompозитов 5% масс. CdS - тефлон - жидкое стекло. а – диэлектрическая проницаемость. б – тангенс угла потерь

На рис. 4 изображены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (б) нанокompозитов 5% масс. CdS – тефлон. Из полученных экспериментальных данных следует, что в диапазоне от 2 до 8 ГГц наблюдаются диэлектрические резонансы, связанные с выполнением условия $\omega\tau=1$, где τ - время диэлектрической релаксации. Поскольку система гетерогенная, то такое условие для каждой подсистемы выполняется отдельно. Из приведенных экспериментальных зависимостей следует, что наличие диэлектрических резонансов в материалах с разными матрицами – это следствие введения наночастиц. Измеренные частотные кривые диэлектрической проницаемости для самих матриц (тефлон) в диапазоне 1–18 ГГц показали гладкий характер кривых (отсутствие резонансов). Причем, времена диэлектрической релаксации, определяемые релаксационными процессами на границе Максвелла-Вагнера (наночастица- полимер), для всех полимерных композитов лежат в одной области – 0,001–0,1 нс.

Таким образом, СВЧ спектроскопия позволяет создавать индивидуальные диэлектрические «портреты» для каждого исследуемого образца. При проведении СВЧ измерений в разное время получена хорошая повторяемость результатов измерений. Полимерные нанокompозиты в пленочном исполнении могут быть использованы для радиомаскировки различных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00351).

Библиографический список:

1. **Ушаков, Н.М.** Новые нанокompозиционные материалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники / Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин, К.В. Запис, В.И. Кочубей, А.Н. Ульзутуев // Радиотехника. – 2005. – № 10. – С. 105-108
2. **Науменко, В.Ю.** Исследование механических и электрических параметров композиционных материалов, поглощающих электромагнитное излучение в диапазоне СВЧ и КВЧ / В.Ю. Науменко, И.В. Воронин // Вестник РГМУ. – 2003. – № 4 (30). – С. 98-103
3. **Тишер, Ф.** Техника измерений на сверхвысоких частотах / Ф. Тишер. – М.: Физматгиз, 1963. – 256 с.

УДК 620.193.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО НИТИНОЛА

Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, А.С. Баикин, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 49
nasakina@mail.ru, stakr@mail.ru*

Аннотация: В ходе работы была исследована структура и коррозионная стойкость в буферных растворах различной кислотности наноструктурного нитинола после различной обработки. Концентрация металлов в растворе определялась на АЭС с ИП. Наибольшая концентрация металлов наблюдается в самой кислой среде, чуть меньшая в физрастворе. Установлено, что термическая обработка уменьшает коррозионную стойкость материала, а механическая увеличивает в 2–3 раза по сравнению с исходным.
Ключевые слова: нитинол, наноструктура, коррозионная стойкость, буферные растворы.

Во все времена медицина играет важную роль в жизни человека, а способы лечения и спасения человеческой жизни постоянно совершенствуются с использованием различных достижений науки и техники, все больше в человеческий организм внедряются инородные материалы. В частности в настоящее время широкое и прочное признание в качестве материала для производства имплантатов получил нитинол, или никелид титана, за счет присущих ему уникальных механических свойств, очень схожих со свойствами живых тканей (сверхэластичность, эффект памяти формы, закон запаздывания). Однако наличие в его составе токсичного никеля, способного при разрушении материала попадать в живой организм и оказывать вредоносное воздействие, наделяет его существенным недостатком. Увеличение его коррозионной стойкости, а также придание материалу желаемых контролируемых свойств, предположительно возможно за счет создания этого поликристаллического материала с наноразмерными зёрнами.

В данной работе материалом для исследований служили проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного нитинола состава 55,91 вес. % Ni – 44,03 вес. % Ti. Состав и структура образцов были исследованы на рентгеновском дифрактометре "Ultima IV", оптическом металлографическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и просвечивающем электронном микроскопе TECNAI 12.

Для коррозионных испытаний использовались образцы трех видов: исходного наноструктурированного нитинола (образец 1), его же после термической (отжиг при 450°C; образец 2) и механической (поверхностной; образец 3) обработки. Модельные растворы, в которые

помещались образцы, подбирались так, чтобы их кислотность совпадала бы с кислотностью физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме pH меняется почти от 1 до 9 (например, 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях pH . Были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы с pH 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, а для получения нейтральной среды плазмы крови и тканей (pH 7) использовался «природный» 0,9 масс % раствор хлорида натрия (или физраствор). Все используемые реактивы были марки ОСЧ. Замеры концентрации элементов в исследуемых растворах производились через 10, 25 дней, 1,5, 2 и 2,5 месяца от начала эксперимента (т.е. внесения образцов в буферные растворы). Анализ проб проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с ИП «HORIBA Jobin Yvon».

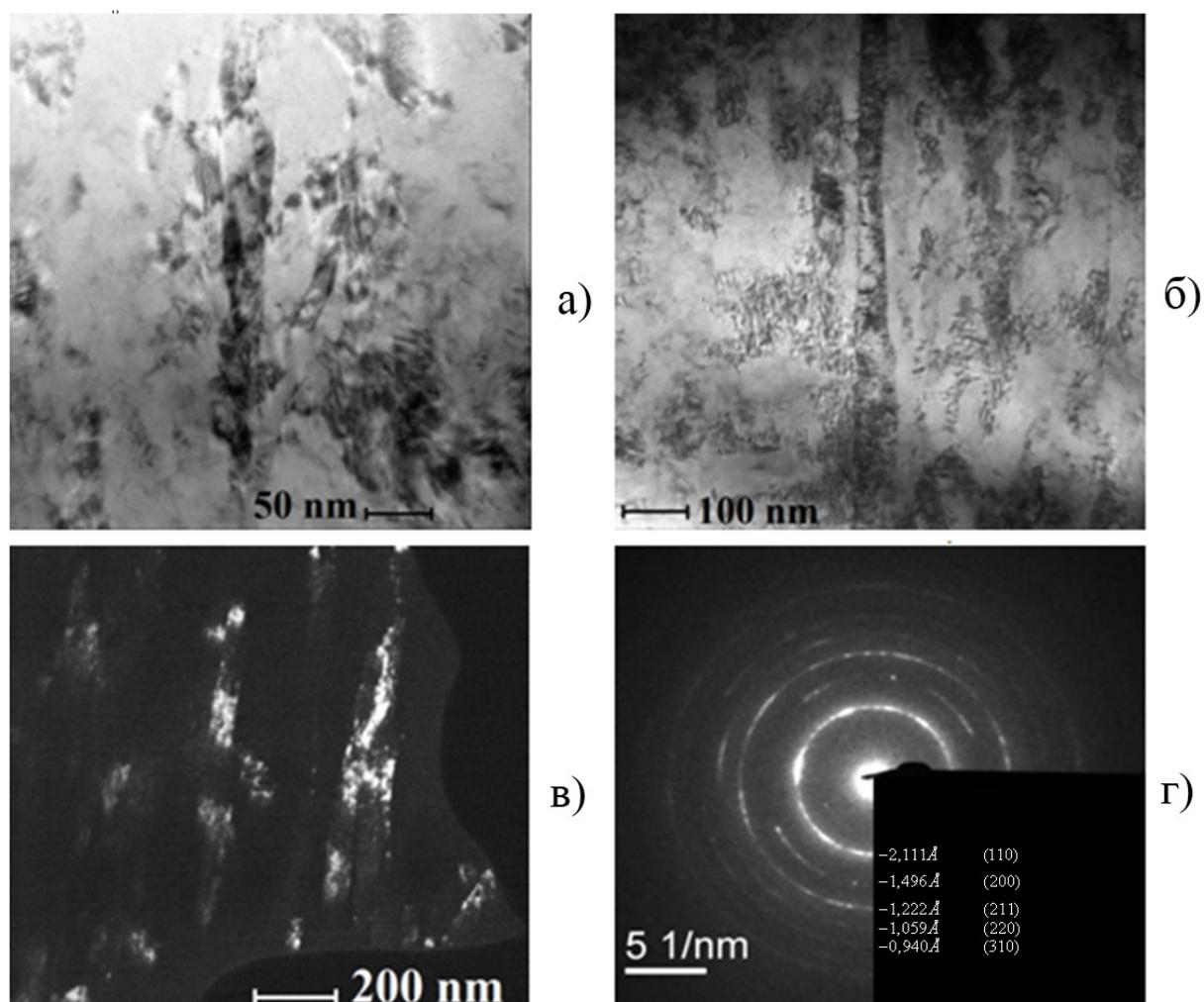


Рис. 1. Светлопольные (а,б) и темнопольные (в) изображения ПЭМ деформированных

зерен и скоплений дислокаций, (г) микродифракционная картина

На светлопольных и темнопольных изображениях ПЭМ (рис. 1) можно видеть, что зерна нитинола напоминают нановолокна, имея размер поперечного сечения в пределах 30–70 нм, а продольного – микрометры. При этом зерна вытянуты вдоль оси проволоки. На светлопольном изображении четко выражены скопления дислокаций. Можно предположить, что размеры и взаимное расположение зерен, как и дислокационные скопления, явились результатом деформации в процессе получения образцов (ротационной ковкой и волочением). Согласно микродифракционной картине фазовый состав образца представлен $B2$ -фазой и интерметаллидами Ti_2Ni . Рентгеноструктурный анализ подтверждает эти выводы. Из рентгенограмм видно, что сплав состоит из $B2$ -фазы и Ti_2Ni и не меняется после различных термических обработок и ионного травления поверхности образца. Узкие пики, отвечающие основной фазе материала, на всех рентгенограммах указывают на мелкозернистую кристаллическую (нанокристаллическую) структуру.

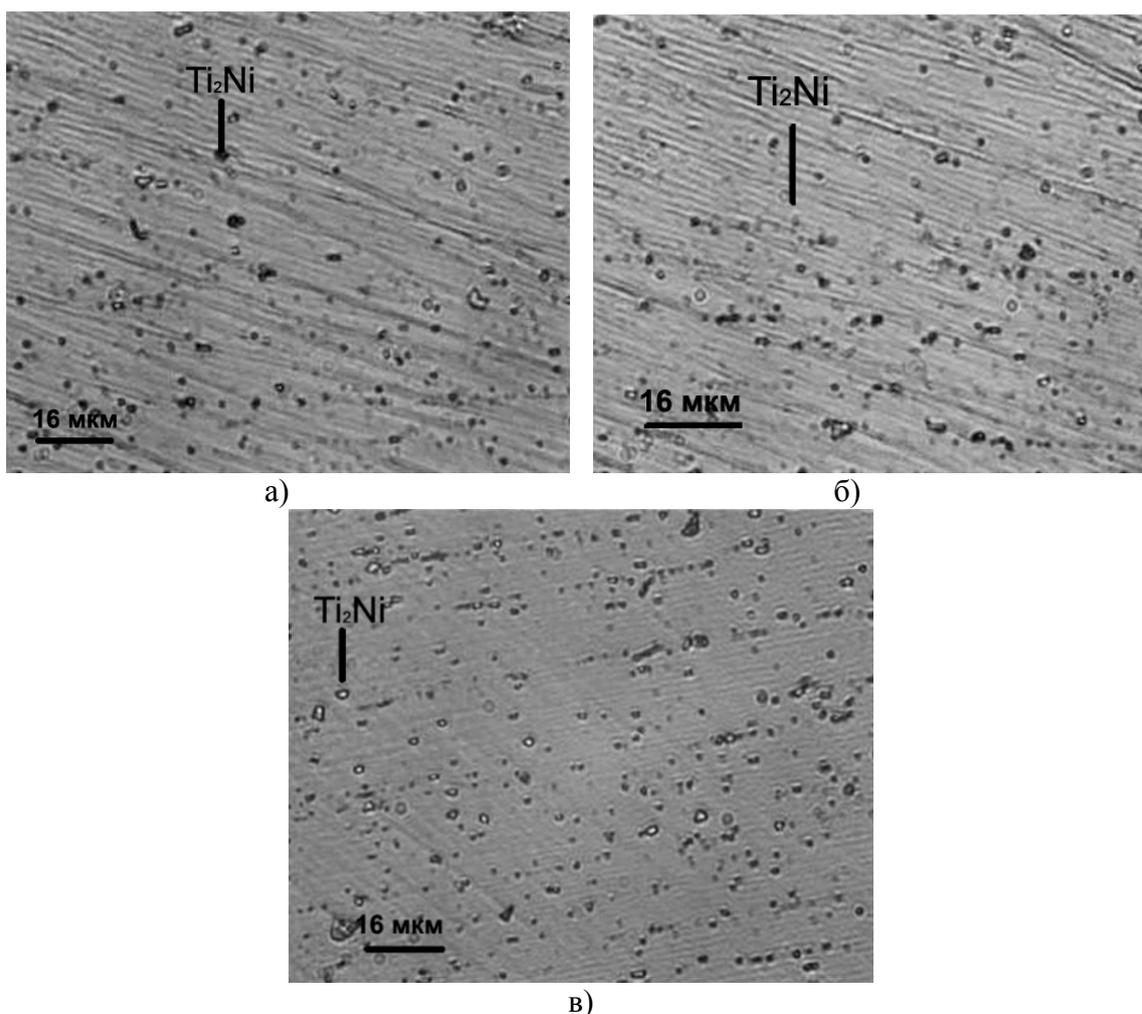


Рис. 2. Микроструктура поверхности образцов нитинола: (а) в исходном состоянии; (б)

после отжига 450 °С, (в) после отжига 500 °С

Из данных микроструктур (рис. 2) тоже был сделан вывод, что основа исследуемого сплава представлена *B2*-фазой, а также в материале присутствуют интерметаллиды Ti_2Ni , которые образуются еще при кристаллизации сплава и обладают значительно большей твердостью, чем сама матрица. При этом было отмечено, что размеры интерметаллидов Ti_2Ni с увеличением температуры отжига не изменяются и *B2*-фаза составляет основу материала при всех использованных температурах отжига.

Таким образом было доказано, что исследованный сплав обладает наноструктурой и составом, отвечающим за необходимые механические свойства. Далее была проверена его коррозионная стойкость.

Результаты коррозионных исследований всех образцов в растворе с $pH = 9,18$ показали, что выхода металлов в раствор не наблюдалось за все время исследования. Поэтому далее мы будем рассматривать поведение образцов только в растворах с кислотностью 1,68–7,39.

На рис. 3 наглядно показано, что коррозия нитинола в растворе с кислотностью 1,68 наблюдается, но незначительно. Концентрация ионов металлов со временем увеличивается, однако относительное ее увеличение понижается (стравливание металлов с поверхности уменьшается); выход ионов никеля больше, чем титана, однако ионы титана все же присутствуют. Эта закономерность наблюдается во всех четырех исследуемых растворах в случае всех трех образцов.

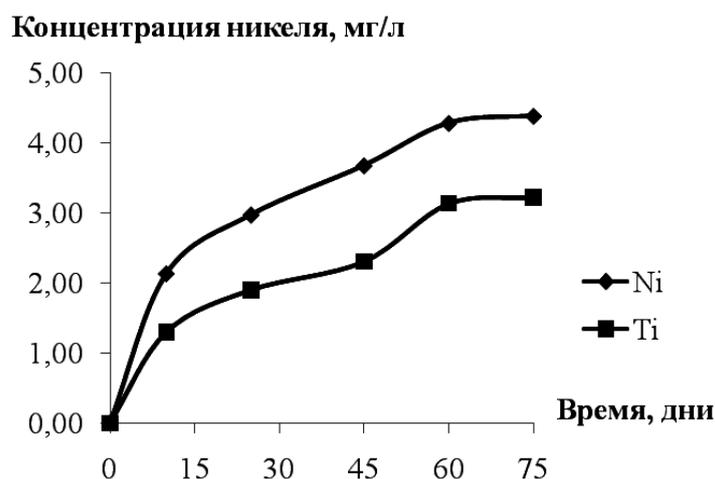


Рис. 3. Зависимость концентрации никеля и титана в растворе с кислотностью 1,68 от времени отбора проб для образца исходного нитинола

При сравнении влияния вида обработки на коррозионную стойкость образцов (см. рис. 4) весьма заметно, что наиболее коррозии подвержены образцы после отжига, а вот механическая обработка сильно увеличивает

коррозионную стойкость исходного нитинола (как и ожидалось). Нежелательное влияние термической обработки на коррозионную стойкость может быть объяснено некоторым разрыхлением внешнего наклепанного (упрочняющего) слоя на поверхности исходного нитинола, образующегося во время его получения (протяжки и волочения под давлением). Закономерность сохраняется во всех средах.

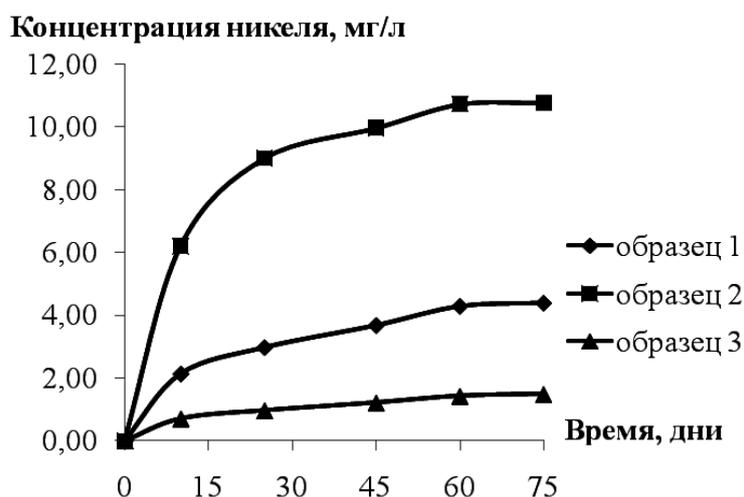


Рис. 4. Зависимость концентрации никеля в растворе с кислотностью 1,68 от времени отбора проб для образцов 1, 2 и 3

Коррозия одного и того же вида образца заметно возрастает в ряду уменьшения pH раствора за исключением нейтрального физраствора. Это соответствует ожиданиям. С одной стороны, выход ионов металлов увеличивается с увеличением кислотности, что в теории соответствует увеличению концентрации «кислоты», т.е. агрессивности среды. С другой стороны, высокий выход металлов (больше, чем у растворов с pH 4,01 и 3,56) показывает физраствор – концентрированный источник ионов хлора, которые, как известно, относятся к ионам–активаторам коррозии, оказывающим депассивирующее, питтингообразующее действие.

Во всех средах выход ионов никеля много меньше значений, приводимых по нитинолу микроструктурному [1]. В литературных данных при рассмотрении коррозии нитинола упоминания о выходе ионов титана найдено не было. В то же время титан считается удовлетворительно стойким в окислительных средах, содержащих ионы хлора. Так значения потенциала питтинго-образования в 0,1-н $NaCl$ при $25^{\circ}C$, составляют: $Ni (+0,28B)$, $Ti(+12,0B)$. Поэтому неожиданным оказалось присутствие в растворе ионов титана в таком большом количестве. Здесь можно высказать предположение, что это связано с наноструктурой нитинола: поврежденные наноразмерные зерна на поверхности при «вымывании» из

них никеля, разрушаясь, выпускают в раствор и большие количества титана. И хотя титан не считается «вредным» для человеческого организма, можно все же отметить, что наличие наноструктуры оказывает двойное влияние на коррозионную стойкость нитинола.

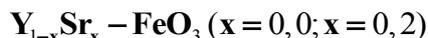
Таким образом в ходе работы были сделаны выводы, что исследуемый сплав никелида титана является наноструктурным, состоит в основном из *B2*-фазы и содержит включения интерметаллидов состава Ti_2Ni , подвергается незначительной коррозии в агрессивных средах, имитирующих физиологические жидкости, но она все же есть, а значит токсичный никель может попасть в живой организм. Кроме того наноразмеры зерен могут быть причиной выделения титана в растворы в количестве, соотносимом с концентрацией никеля.

Библиографический список:

1. **Stoeckel, D.** Self-expanding nitinol stents: material and design considerations / D. Stoeckel, A. Pelton, T. Duerig // *European Journal of Radiology*. – 2004. – V. 14. – № 2. – P. 292-301.

УДК 544.778.4-022.532.057

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ



Нгуен Ань Тьен

Хошиминский государственный педагогический университет
280 Ан Зыонг Вьонг, Уорд 4, район 5, Хошимин, Вьетнам
anhvien0601@rambler.ru

Аннотация: Соосаждением катионов Y^{3+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} водным раствором карбоната натрия получены нанокристаллы $YFeO_3$ и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ со средним размером частиц не превышают 30 нм. Намагниченность и коэрцитивная сила легированного феррита $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ оказались намного выше, чем у нелегированного феррита $YFeO_3$.

Ключевые слова: соосаждение, нанокристаллы $YFeO_3$, $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, намагниченность, коэрцитивная сила.

1. Введение

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

Легирование сложных оксидов существенно изменяет их физико-химические свойства [4]. Например, большой интерес, проявляемый в последние десятилетия к замещенным манганитам $Ln_{1-x}M_xMnO_3$ ($Ln - La, Nd, Pr; M - Ca, Sr, Ba, Pb$), обусловлен возникновением в них эффекта колоссального магнитосопротивления. В то же время, замещение ионов марганца в B-подрешетке ионами 3d-металлов также способно влиять на соотношение $Mn^{3+}; Mn^{4+}$, вызывать локальные искажения кристаллической решетки и, в конечном итоге, изменять электрические и магнитные свойства материалов.

Цель данной работы – получение нанокристаллов феррита иттрия химическим осаждением и исследование влияния легирования стронцием на их магнитные свойства.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали водные растворы нитрата иттрия, нитрата железа (III) и нитрата стронция. Растворы с необходимым массовым соотношением $Y : Sr : Fe = (1-x) : x : 1$ при $x = 0, 0; 0, 2$ смешивали непосредственно перед осаждением. В качестве осадителя применяли водный раствор карбоната натрия.

К кипящей воде медленно добавляли при перемешивании водный раствор, содержащий $0,5M Y(NO_3)_3, Fe(NO_3)_3, Sr(NO_3)_2$. После введения солей кипячение продолжали ещё 3 минуты. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом он приобретал красно – коричневый цвет, сохранявшийся при охлаждении. Затем к нему при перемешивании медленно прибавляли водный раствор карбоната натрия (10 мас. %) в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Y^{3+}, Fe^{3+}, Sr^{2+} . Совместно осажденные гидроксиды и карбонаты перемешивали в течение 15–20 мин. После отделения на вакуум-фильтре осадки промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы при комнатной температуре. Конечный продукт получали путем термообработки на воздухе от комнатной температуры до $750^\circ C$. Была выбрана температура отжига, при которой кристаллизация $YFeO_3$ и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ заканчивалась [3].

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 просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM 1400). Исследования магнитных характеристик нанопорошков нелегированного и легированного стронцием феррита иттрия проводились на вибрационном магнетометре при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (см. рис. 1), образцы ферритов предполагаемых составов $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x = 0, 0, 0, 2$), отожжённых при $750^\circ C$ в течение 1 часа, являются однофазными продуктами и имеют орторомбическую структуру, межплоскостные расстояния которой отличаются лишь незначительно от таковых, следующих из эталонной дифрактограммы для ортоферрита иттрия – $YFeO_3$, при этом межплоскостные расстояния легированного стронцием феррита сильнее отличаются по сравнению нелегированного образца (см. Таблицу 1). Это объясняется тем, что ионные радиусы иттрия и стронция неодинаковы ($r(Y^{3+}) = 0,104$ нм), а $r(Sr^{2+}) = 0,126$ нм [5,6]. Кроме того, в соответствии с данными дифрактограмм, фазы примесей $Y_2O_3, Fe_2O_3, SrO, SrCO_3, YOCl, Y_2(CO_3)_3$ в образцах отсутствуют, что также косвенно свидетельствует о легировании феррита иттрия стронцием. Этот факт подтверждается и результатами локального рентгеноспектрального микроанализа, представленными в Таблице 2.

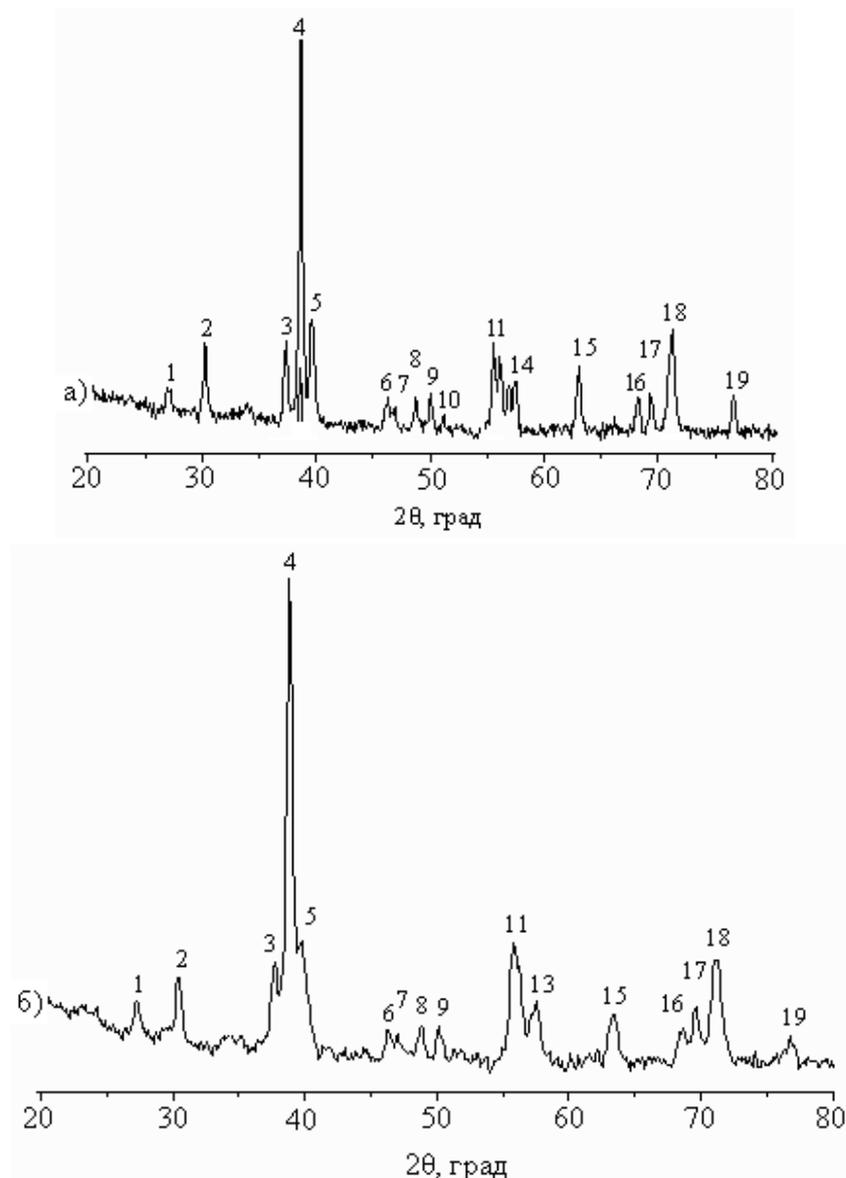


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $YFeO_3$ (а) и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (б), полученных соосаждением, после отжига при температуре 750°C в течение 1 часа

Как показывают данные просвечивающей электронной микроскопии, образовавшиеся при отжиге кристаллы $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$ попадают в диапазон размеров 20–30 нм (см. рис. 2).

Видно, что частицы имеют однородную форму: приблизительно круглую и круглую со слабо выраженной огранкой. Таким образом, метод совместного осаждения действительно позволяет достичь высокой однородности частиц по размерам и формам. Однако порошки, полученные соосаждением, обычно находятся близко друг от друга или сливаются, что затрудняет построение гистограмм распределения частиц

образцов по размерам для сравнения образцов, если разница их размеров незначительна.

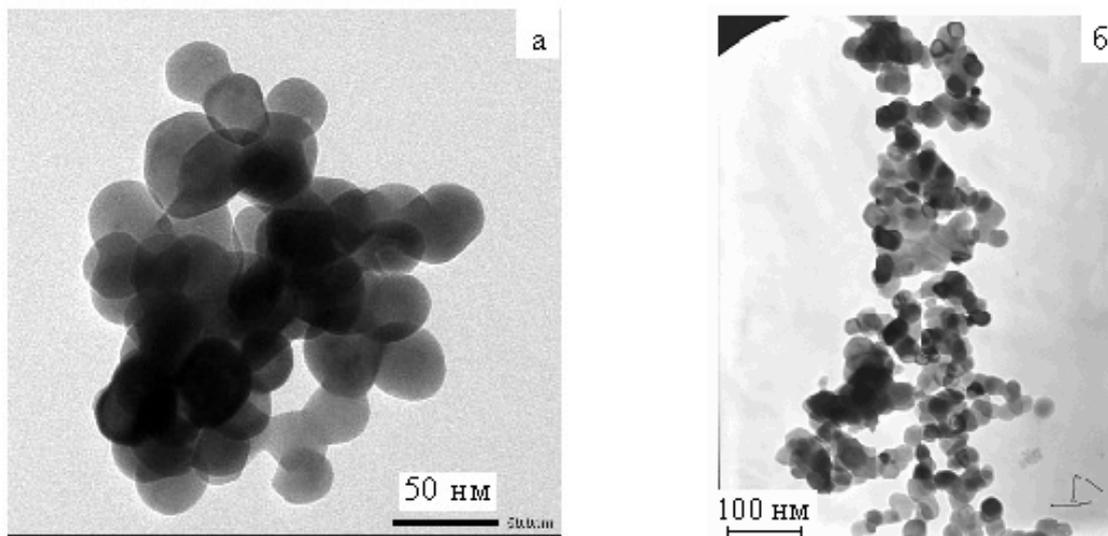


Рис. 2. ПЭМ – изображения порошков $YFeO_3$ (а) и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (б), полученных соосаждением после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа

Таблица 1. Результаты цифровой обработки дифрактограмм образцов $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x = 0, 0, 0, 2$), полученных методом осаждения, после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа

№ линий	Межплоскостные расстояния (по данным РФА), Å		
	$YFeO_3^*$	$YFeO_3$	$Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$
1	3,800	3,807	3,820
2	3,428	3,410	3,436
3	2,797	2,783	2,778
4	2,702	2,692	2,702
5	2,625	2,629	2,642
6	2,278	2,275	2,286
7	2,253	2,245	2,250
8	2,169	2,163	2,171
9	2,115	2,110	2,118
10	2,072	2,067	-
11	1,920	1,914	1,917
12	1,901	1,897	-
13	1,878	1,873	1,869
14	1,862	1,857	-
15	1,714	1,707	1,738
16	1,596	1,593	1,598
17	1,572	1,569	1,574
18	1,536	1,534	1,541
19	1,445	1,441	1,444

* – межплоскостные расстояния $YFeO_3$ по данным справочника [7] (картотека № 39 – 1489 (Iron Yttrium oxide)).

Таблица 2. Результаты ЛРСМА образцов $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$, полученных совместным соосаждения, после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа

Предполагаемый состав образцов	Элементный состав (%)									Реальный состав образцов
	Y		Sr		Fe		O		Прочие (Cl, C)	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп		
$YFeO_3$	46,12	44,74	–	0,00	28,97	29,49	24,91	25,25	0,52	$YFe_{1,05}O_{3,14}$
$Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$	36,95	36,71	9,10	8,13	29,01	27,23	24,94	26,46	1,47	$Y_{0,81}Fe_{0,19}O_{3,15}$

Исследование магнитных характеристик полученных порошков после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа показало, что легирование феррита иттрия стронцием заметно влияет на его магнитные свойства.

На рис. 3 показаны кривые намагничивания порошков $YFeO_3$ (а) и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (б), полученных методом совместного осаждения, после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа. Из рис. 3 следует, что, во-первых, значительно отличаются значения намагниченности ферритов $YFeO_3$ и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, измеренные в поле 7 кЭ. Намагниченность феррита $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, полученного предлагаемым методом, после отжига при $750^\circ C$, оказалась более чем на два порядка выше, чем у $YFeO_3$, синтезированного и отожженного в аналогичных условиях.

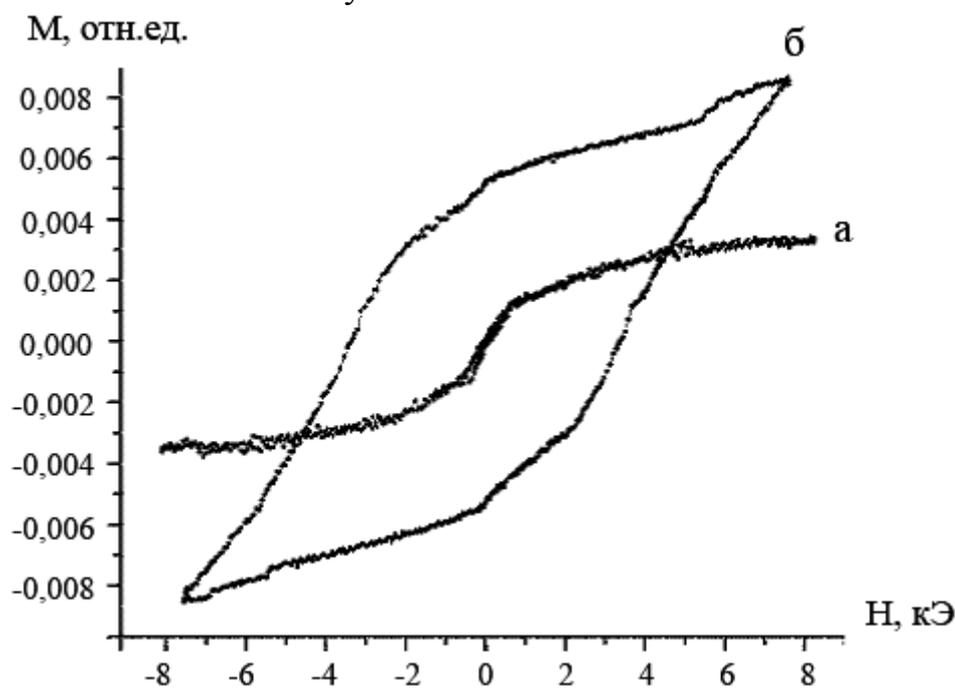


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности порошков $YFeO_3$ (а) и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ (б), полученных соосаждением, после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа

Во-вторых, значение коэрцитивной силы у исследованных ферритов также зависит от содержания стронция: $H_c = 50$ Э у $YFeO_3$, а стронций-содержащий феррит – $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ характеризуется коэрцитивной силой 3,21 кЭ.

Важно отметить, что ни один из исследованных ферритов $YFeO_3$ и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ не достигает магнитного насыщения в полях 8 кЭ. По мнению автора, легирование стронцием увеличивает магнито-кристаллическую анизотропию $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$, что и приводит к росту намагниченности и коэрцитивной силы.

4. Заключение

Методом совместного осаждения получены нанокристаллические ферриты $YFeO_3$ и $Y_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ размером до 30 нм после отжига при $750^\circ C$ в течение 1 часа. Показано, что значения намагниченности и коэрцитивной силы у легированного стронцием феррита иттрия оказались выше, чем нелегированного.

This work supported by Ho Chi Minh City University of Pedagogy, grant № CS.2012.19.27.

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. **Нгуен Ань Тьен.** Синтез, структура и свойства нанопорошков $La(Y)_{1-x}Sr(Ca)_xFeO_3$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$): дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01: защищена 24.12.2009 / Ань Тьен Нгуен. – Воронеж: ВГУ, 2009. – 153 с.
4. **Тихонова, Л.А.** Влияние легирования на физико-химические и электрохимические характеристики манганита лантана / Л.А. Тихонова, П.П. Жук, А.Ф. Полуян, С.А. Альфер, А.Г. Воропаев, А.Н. Глушко // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36. – № 10. – С. 1231-1238.
5. **Дроздов, А.А.** Неорганическая химия. В 3 т. Т. 2 Химия непереходных элементов / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
6. **Дроздов, А.А.** Неорганическая химия. В 3 т. Т. 3 Химия переходных элементов. Кн. 2 / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 400 с.
7. PC-PDF 2 Database (Sets 1-45). PDF Card Retrieval / Display System. JCPDF – International Center for Diffraction Data / Edited by R. Jenkins, R. Anderson and G. J. McCarthy, 1995. <http://www.icdd.com>

УДК 54.027: 54-182: 546.11.027: 546.98

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ КАК КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ

А.А. Одинцов, М.О. Сергеев, О.А. Боева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., 9

AlexanderOdintsov@yandex.ru

Аннотация: Установлено, что размер наночастиц металла оказывает влияние на адсорбционные свойства и каталитическую активность нанесённых палладиевых катализаторов в реакциях: H_2 - D_2 обмена и орто-пара конверсии протия. Наночастицы получены методом радиационно-химического восстановления из обратномцеллярных растворов. Изучены структура и размеры полученных наночастиц палладия.

Ключевые слова: *Наночастицы, палладий, каталитическая активность, катализ, размерный эффект, изотопный обмен, обратномцеллярный раствор.*

1. Введение

В связи с бурным развитием химической промышленности, где реакции с участием водорода представляют наибольший интерес, остро проявилась необходимость поиска новых и улучшение свойств используемых катализаторов. Улучшение физико-химических свойств уже имеющихся катализаторов приводит к увеличению активности, селективности и стабильности катализаторов.

Одним из возможных путей увеличения активности катализатора является размерный эффект, при котором активный металл используется в нанодисперсном состоянии.

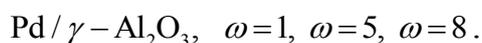
Удобными во многих случаях инструментами для выяснения ряда аспектов взаимодействия наночастиц металлов катализатора с водородом являются простые модельные реакции, к которым относятся гомомолекулярный изотопный обмен водорода (1) и реакция орто-пара конверсии протия (2):



Данная работа посвящена изучению влияния размера нанесённых частиц палладия на каталитические свойства композитных систем.

2. Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны композитные системы на основе наночастиц палладия, нанесённых на $\gamma-Al_2O_3$ (марка «трилистник»):



3. Методика приготовления катализаторов

Нанесение активного компонента осуществлялось по методу, основанному на последовательности стадий: синтез стабилизированных наноструктурированных частиц металла в обратномицеллярных растворах (*OMP*), далее осаждение металлических наночастиц на поверхность носителя.

Синтез наночастиц палладия проводился радиационно-химическим методом восстановления [1] под действием гамма-излучения кобальтового источника ^{60}Co . Обратномицеллярный раствор представлял собой систему $\text{PdCl}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{AOT} /$ изооктан, где *AOT* – поверхностно-активное вещество, состава бис (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия.

Основным фактором, определяющим размер и форму обратных мицелл, является степень гидратации или коэффициент сольбилизации ω , под которым понимается соотношение между молярными концентрациями воды и *AOT* в *OMP* :

$$\omega = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AOT}]}.$$

В работах Пилени [2] используется следующее выражение для определения радиуса мицеллы r_w , содержащей воду: $r_w = 1,5 \cdot \omega$. В работах Миргорода и Ефимовой [3] диаметр обратной мицеллы с наночастицами сульфида кадмия определен уравнением: $d_{\text{nano}} = 0,28\omega + 0,9$. Для наночастиц серебра, синтезированных в обратномицеллярных растворах, получено соотношение: $d_{\text{nano}} = 0,1\omega^2 + 0,73\omega + 0,35$ [4]. В любом варианте размер мицеллы пропорционален коэффициенту сольбилизации ω , а при постоянной концентрации *AOT* – молярной концентрации воды (соли) в растворе. Таким образом, диаметр водного пула обратной мицеллы является естественным ограничителем размера образующихся в нем наночастиц металлов.

4. Результаты исследований

1. Спектрофотометрические исследования

Детектирование процессов образования в *OMP* наноструктурированных частиц палладия и их адсорбции на носитель проводилось методом спектрофотометрии на приборе Hitachi U-3010 со следующими характеристиками: длина волны от 190 нм до 800 нм; оптическая плотность от -1 до 10; длина оптического пути 1 мм. Измерения велись относительно системы *AOT* /изооктан.

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения сформированных наночастиц палладия в *ОМР* с различными значениями коэффициента солюбилизации ω (рис. 1а) и спектры оптического поглощения при адсорбции наночастиц *Pd* на носитель из раствора $\omega=5$ (рис. 1б).

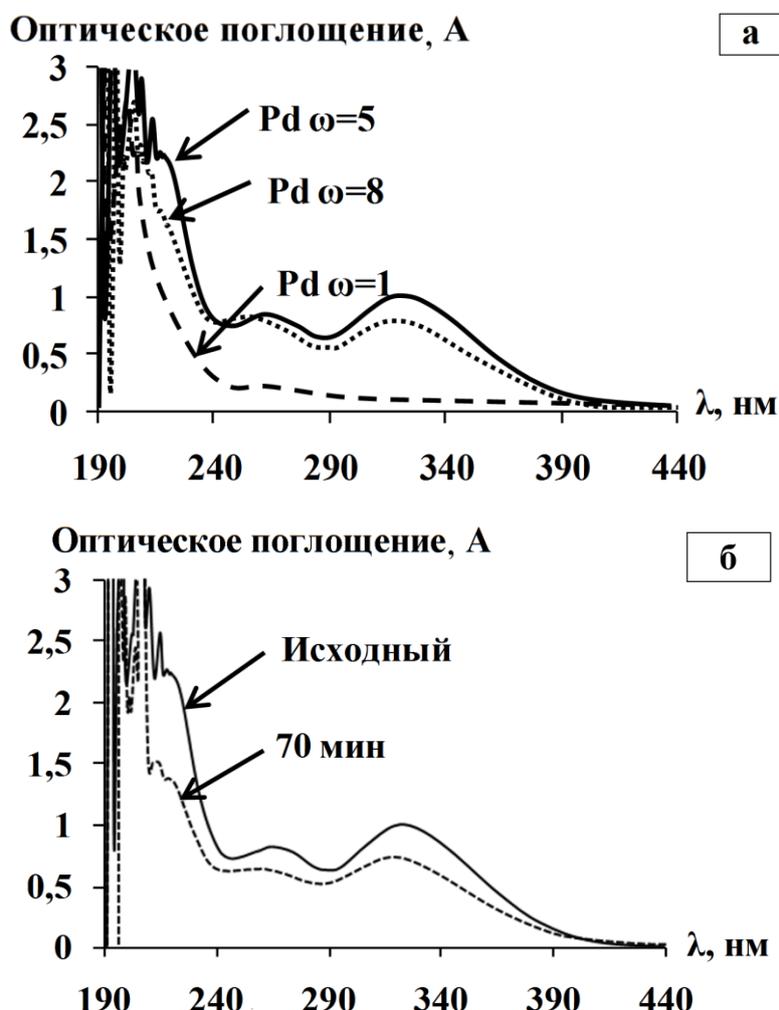


Рис. 1. Спектры оптического поглощения сформированных наночастиц палладия в *ОМР* (а) и спектры адсорбции наночастиц *Pd* из раствора $\omega=5$ на носитель (б)

Из рис. 1. а видно, что с увеличением ω оптическая плотность увеличивается. Однако, самая высокая оптическая плотность наблюдается у раствора $\omega=5$, а не $\omega=8$. Это может быть связано либо с тем, что размер образующихся в обратной мицелле наночастиц палладия $\omega=5$ больше, чем размер наночастиц, образующихся в мицелле с $\omega=8$, либо выше концентрация наночастиц, если предполагать, что оптическая плотность поглощения не зависит от размеров самих частиц.

По изменению интенсивности оптического поглощения *ОМР* палладия $\omega=5$, показанного на рис. 1б, можно проследить процесс адсорбции наночастиц на носитель.

Аналогичные спектры адсорбции наночастиц на носитель были получены для остальных растворов палладия с коэффициентами сольубилизации $\omega=1$ и $\omega=8$.

2. Размеры наноструктурированных частиц палладия

Размеры наночастиц определены при помощи атомно-силового микроскопа EnviroScore 5.30 со следующим разрешением по осям: x и y – 15 нм, по оси z – 0,1 нм; радиус закругления иглы кантилевера – 6 нм.

Наночастицы особым образом наносились на подложку из слюды с атомно гладкой поверхностью, после чего проводились микроскопические исследования.

На рис. 2 представлены изображения наночастиц *Pd* и гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам. Видно, что в обратномцеллярном растворе *Pd* с $\omega=1$ наблюдаются достаточно мелкие частицы, размеры которых составляют всего 1,4 нм. При увеличении ω в 5 раз частицы укрупнились в 4 раза и достигли размера 6,5 нм. Однако при увеличении ω до 8 наночастицы в *OMP* не увеличились в размере, а наоборот уменьшились до 2,1 нм.

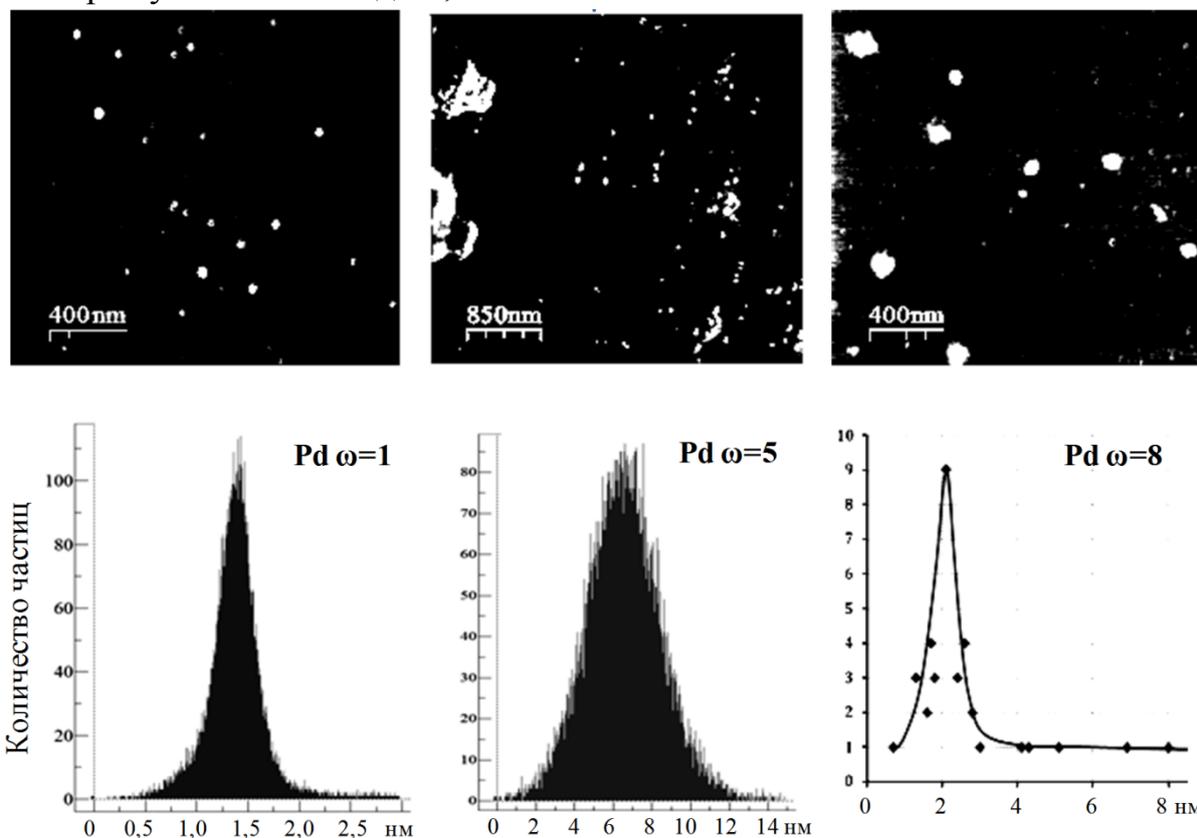


Рис. 2. АСМ-изображения наночастиц *Pd* и гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам

Скорее всего, это связано с тем, что в мицелле с большим диаметром водного пула при высокой концентрации соли металла возникает несколько центров образования частиц, что препятствует образованию крупных частиц.

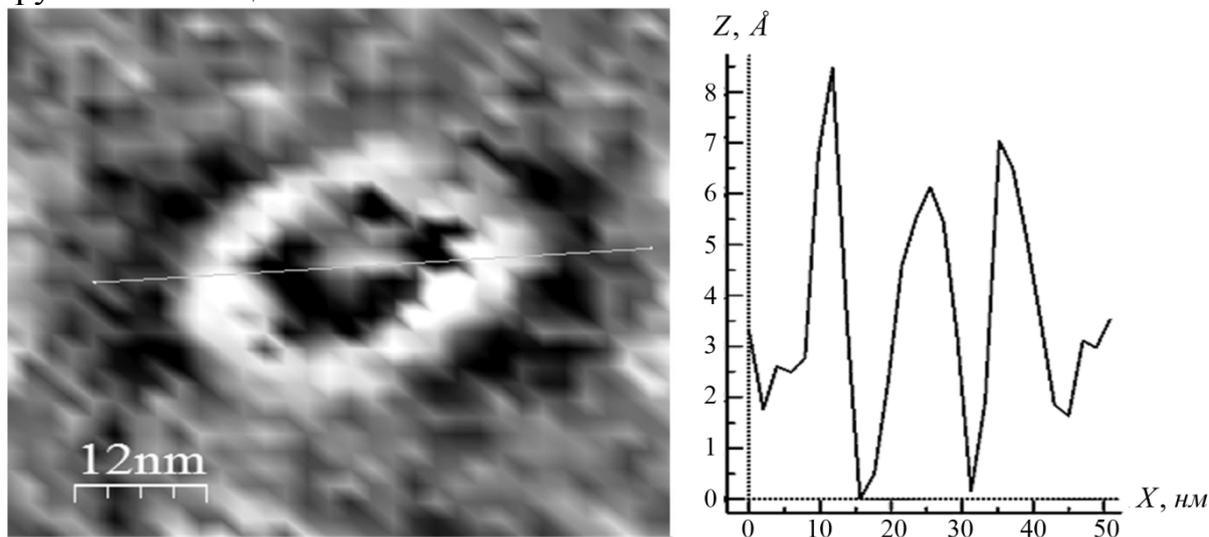


Рис. 3. Увеличенное АСМ-изображение наночастицы и её профиль

На рис. 3 показано увеличенное АСМ-изображение типичной частицы Pd $\omega=1$, а также её профиль. Возможно, что пик в центре на профиле частицы соответствует наночастице палладия, а два пика по бокам – стенке мицеллы. При этом видно, что столь малые частицы имеют слегка продолговатую форму в отличие от сферических частиц более крупного размера.

3. Адсорбция водорода на наночастицах палладия

Для определения активной поверхности катализаторов, а именно поверхности металлических наночастиц, проводились исследования адсорбции водорода при температуре $77K$. Адсорбция изучалась объемным методом в стеклянной высоковакуумной установке при давлениях $10^{-3} \div 10^{-1}$ Торр.

Построенные изотермы адсорбции для всех образцов имеют характерное плато, которое принимается за монослой диссоциативно хемосорбированного водорода. Типичная изотерма адсорбции водорода на палладиевом катализаторе представлена на рис. 4.

В ходе экспериментов по адсорбции водорода выяснено, что весь водород, адсорбированный на наночастицах металла, является слабо связанным с поверхностью. Активная поверхность, занимаемая наночастицами металла, не изменяется в ходе адсорбционных и каталитических исследований.

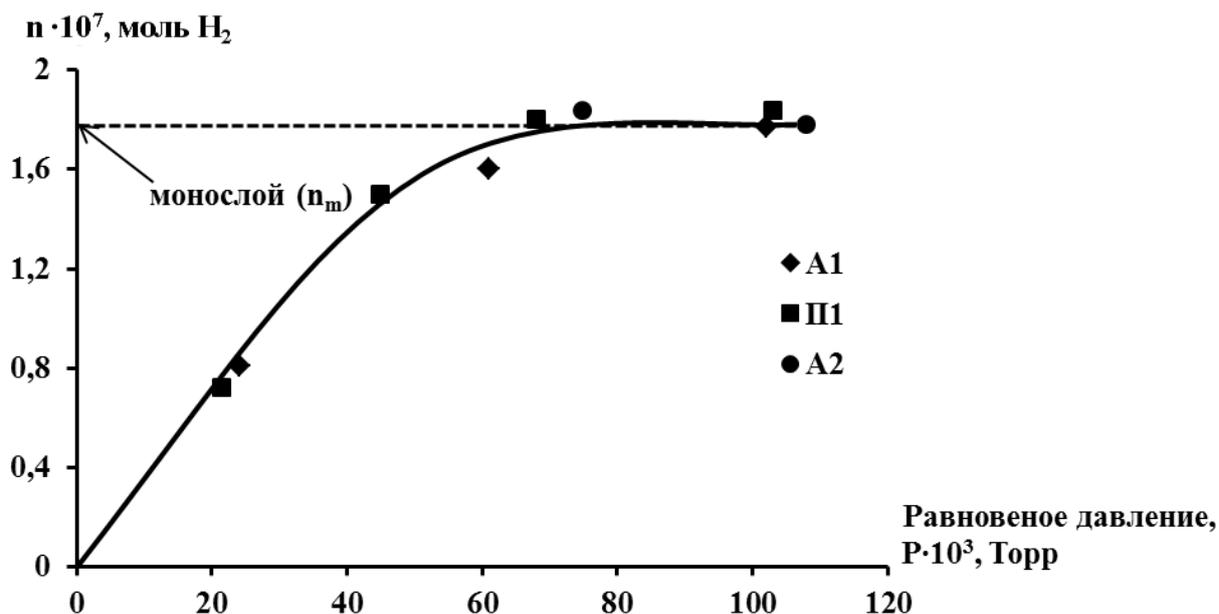


Рис. 4. Изотерма адсорбции водорода для образца Pd/γ-Al₂O₃ ω=5 при T = 77K

4. Гомомолекулярный изотопный обмен в молекулярном водороде

Исследования каталитической активности образцов проводились в диапазоне температур от 77K до 300K при давлении 0,5 Торр. Накопление продуктов реакций (1) или (2) контролировалось с помощью ячеек теплопроводности, соединенных в мост Уитстона.

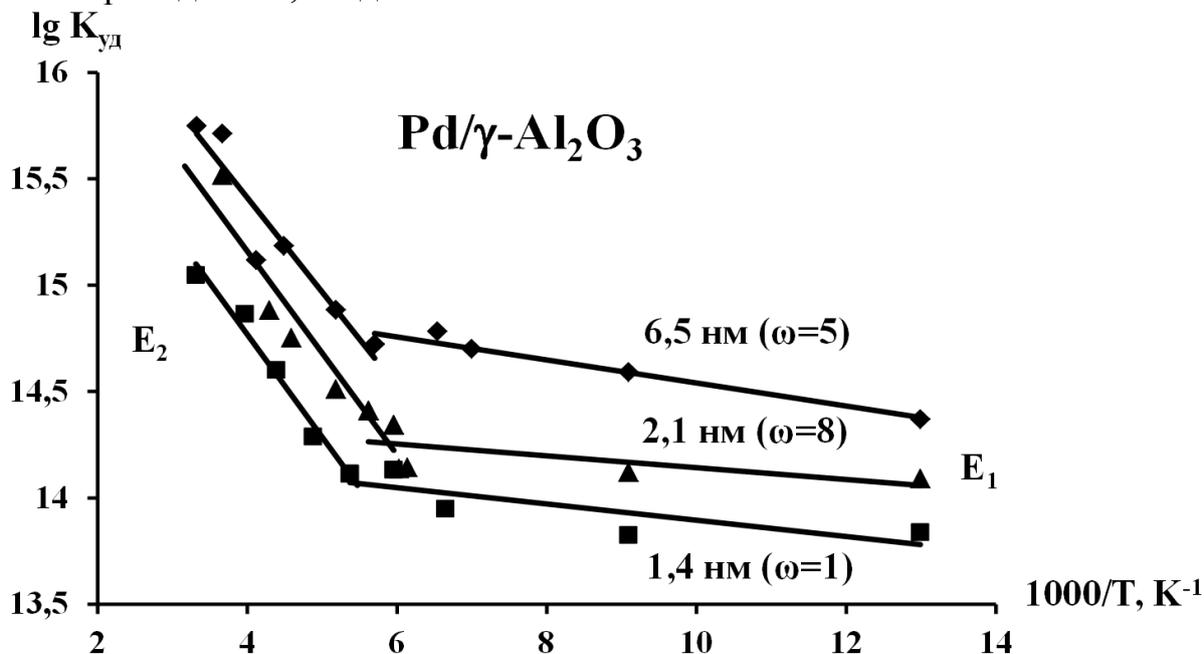


Рис. 5. График аррениусовской зависимости каталитической активности от обратной температуры для образцов катализаторов на основе наночастиц Pd.

По результатам исследований было выявлено, что удельная каталитическая активность возрастает с ростом размера наночастиц в диапазоне от 1 нм до 6,5 нм, что является проявлением «отрицательного» размерного эффекта.

Температурные зависимости удельной каталитической активности в координатах уравнения Аррениуса для образцов катализаторов на основе наночастиц палладия для реакции дейтериеводородного обмена представлены на рис. 5.

Все температурные зависимости каталитической активности имеют излом и разбиваются на два температурных интервала с соответствующим значением энергии активации реакции изотопного обмена. В области низких температур (ниже 140 К) энергия активации E_1 близка к нулю, а в высокотемпературной области – E_2 близка к 10 кДж/моль.

5. Выводы

На основе наночастиц палладия получены высокоактивные каталитические системы для реакций изотопного обмена водорода.

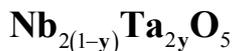
Найдены зависимости удельной каталитической активности палладия от размеров наночастиц. Показано, что с ростом частиц в диапазоне от 1 нм до 6,5 нм каталитическая активность возрастает.

Библиографический список:

1. Пат. 2312741 Российская Федерация, МПК⁷ В22F 009/24. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения / А.А. Ревина; заявитель и патентообладатель Ревина А.А. – № 2006106833/28; опубл. 20.12.2007.
2. Pileni, M.P. Reverse Micelles as Microreactors // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – № 27. – P. 6961-6973.
3. Миргород, Ю.А. Получение наночастиц в прямых и обратных мицеллах и исследование их свойств / Ю.А. Миргород, Н.А. Ефимова // VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»: Материалы конференции, Кисловодск (14-19 сентября 2008). – Кисловодск: ГОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет», 2008. – С. 49-52.
4. Антонов, А.Ю. Размерные эффекты в каталитических свойствах серебра в отношении реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода / А.Ю. Антонов, М.О. Сергеев, А.А. Ревина, К.Н. Жаворонкова, О.А. Боева // Химическая технология. – 2012. – №7. – С. 402-413.

УДК 546.34.882.4 535.361

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ СООСАЖДЕННЫХ ПЕНТАОКСИДОВ



М.Н. Палатников¹, О.Б. Щербина¹, В.В. Ефремов¹, А.А. Яничев¹, Н.В. Сидоров¹,
В.В. Пасечный²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, Апатиты, Академгородок, 26 а
shcerbina@chemy.kolasc.net.ru

²Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича, НАН Украины
03142, Украина, Киев, ул. Крижановского Академика, 3

Аннотация: В настоящей работе методами зондовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы структура и механические характеристики керамики Nb_2O_5 и керамики на основе соосажденных пентаоксидов $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_{2y}\text{O}_5$ а также влияние обработки концентрированными световыми потоками (КСП) на структуру и свойства этих материалов.

Ключевые слова: концентрированные световые потоки, соосажденные пентаоксиды, спектры комбинационного рассеяния света, микро- и наноструктуры, микротвердость, модуль Юнга, прочность.

1. Методика эксперимента

При получении смеси пентаоксидов ниобия и тантала из соосажденных гидроокисей присутствие одного пентаоксида влияет на полиморфные превращения другого (а именно, подавляет превращение низкотемпературного $L-\text{Nb}_2\text{O}_5$ в высокотемпературную форму $H-\text{Nb}_2\text{O}_5$). Этот факт можно использовать для приготовления смешанных пентаоксидов ниобия и тантала с малым содержанием фтора в низкотемпературной полиморфной модификации. Для этого исходные концентрированные растворы для получения $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_{2y}\text{O}_5$ готовили, растворяя пентаоксиды металлов в плавиковой кислоте. Необходимые соотношения металлов получали, варьируя соотношения сливаемых растворов пентаоксидов ниобия и тантала. Полученную смесь соосажденных гидроокисей получали быстрым осаждением плавиковокислого раствора аммиачной водой. Полученную смесь гидроокисей отжимали на фильтре, а затем репульпировали по три часа с 1–2% раствором аммиака при Т:Ж = 1:10 для удаления фторид-ионов, а также промывали водой после репульпации. Реактивы были квалификации «осч», вода - бидистиллят. После шести репульпаций с последующей промывкой водой и прокаливанию при 800°C для удаления летучих

примесей и кристаллизации были получены смеси $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ необходимой степени чистоты в низкотемпературной полиморфной L -модификации: 1) $y=0,068$, 2) $y=0,111$, 3) $y=0,363$ (см. Таблицу 1). Понижение температуры кристаллизации с уменьшением содержания тантала в смеси гидрооксидов объясняется тем, что чистый гидрооксид ниобия кристаллизуется при более низких температурах, чем чистый гидрооксид тантала [1, 2, 3]. Причем, смесь гидрооксидов кристаллизуется, как единая система: состав соосажденной смеси влияет на тип полиморфной модификации смешанных пентаоксидов. При этом Ta_2O_5 , присутствующий в смеси пентаоксидов, подавляет превращение Nb_2O_5 в высокотемпературную H -форму тем более эффективно, чем больше его содержание [1]. Этот процесс зависит не только от состава соосажденных пентаоксидов, но и от температуры прокаливания (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты РФА прокаленных смесей соосажденных гидрооксидов. Время прокаливания – 6 часов

№ смеси	$T, ^\circ C$	Фазовый состав
1	600	$L - Nb_2O_5$,
2		$L - Nb_2O_5$, с выраженной аморфизацией
3		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$ с аморфизацией
1	700	$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$ незначительное количество
2		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$ незначительное количество
3		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$
1	800	$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$ незначительное количество
2		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$
3		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$
1	900	$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$ незначительное количество, $H - Nb_2O_5$
2		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$
3		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$
1	1000	$H - Nb_2O_5$
2		$H - Nb_2O_5$
3		$L - Nb_2O_5$, $\beta - Ta_2O_5$, $H - Nb_2O_5$ незначительное количество

Так были получены смешанные пентаоксиды $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ в низкотемпературной полиморфной модификации с содержанием фтора менее 0,05 мас.% и основных катионных примесей не выше ~ мас. %.

Керамические образцы $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ получали по традиционной керамической технологии (ТКТ) и путем светотермической обработки в фокальной зоне оптической печи [4]. 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» [5,6]. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света осуществлялась на спектрографе Т64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектры возбуждались $Kr-Ar$ лазером при длине волны $\lambda = 514,5$ нм и мощности $P \approx 3$ мВт. Обработка контуров сложных спектральных линий и определение основных параметров линий (частоты, ширины, интенсивности) в спектрах КРС производились с использованием программ Origin 8.0 и Vomet Grames / 386 in Version 2.03. Ошибки в определении параметров линий обычно составляли не более: для частот – ± 1 см⁻¹, для ширин – ± 2 см⁻¹, для интенсивности и параметра формы – $\approx 5\%$.

2. Результаты и обсуждение

Микроструктура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной по обычной керамической технологии, существенно зависит от содержания тантала. Микроструктура керамического Nb_2O_5 состоит из зерен, преимущественно характерной правильной огранки (рис. 1а). 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 ~ мкм. В качестве критерия оценки размера зерна была выбрана длина объекта. Она определялась с помощью программы Scan Master как максимальное из значений длин 18 проекций, полученных при вычислении диаметра объекта. Средний размер зерен около 5,4 мкм.

При $y = 0,068$ в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ средний размер зерен увеличивается до 28,7 мкм и они теряют четкость огранки. Выделяются отдельные крупные кристаллиты размером более 50 мкм. При этом, как видно из рис. 2б, зерна имеют свою слоистую структуру с распределением слоев по толщине, показанным на рис. 2в.

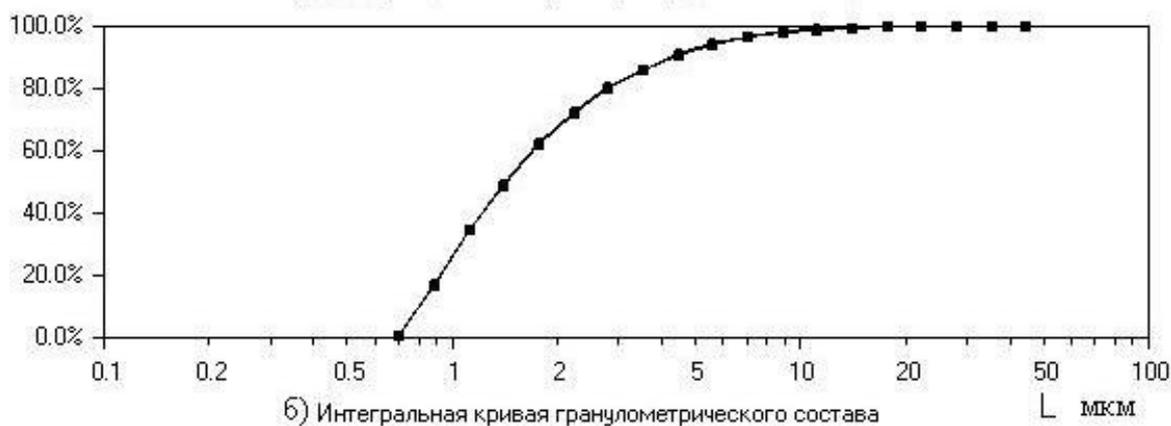
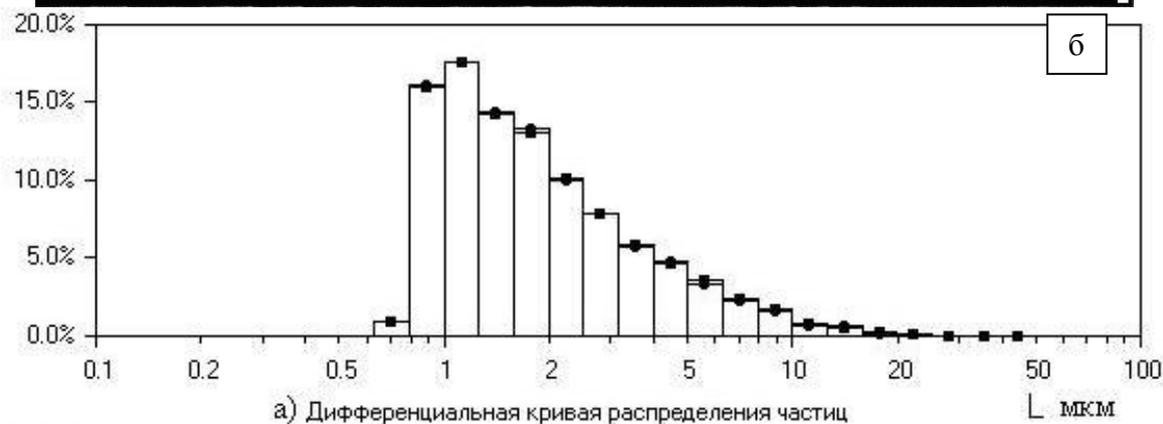
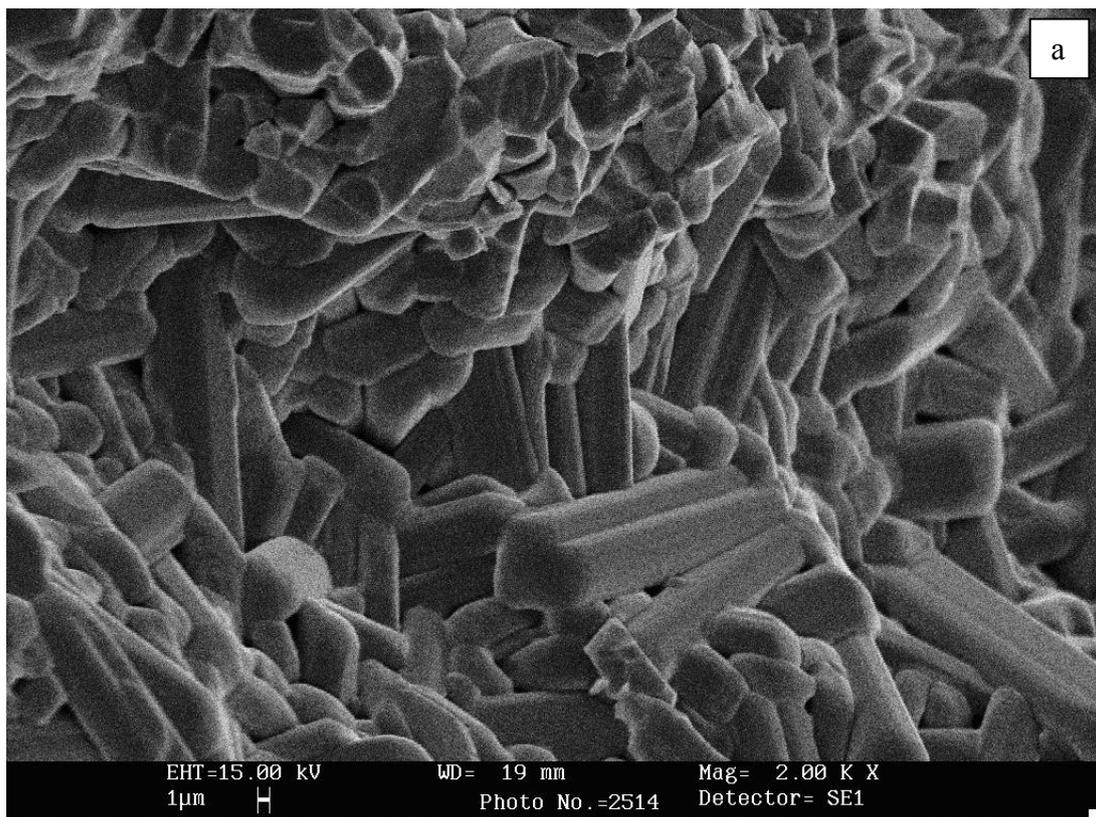


Рис. 1. Структура (а) и размерный состав (б) керамики Nb_2O_5 , полученной по ТКТ

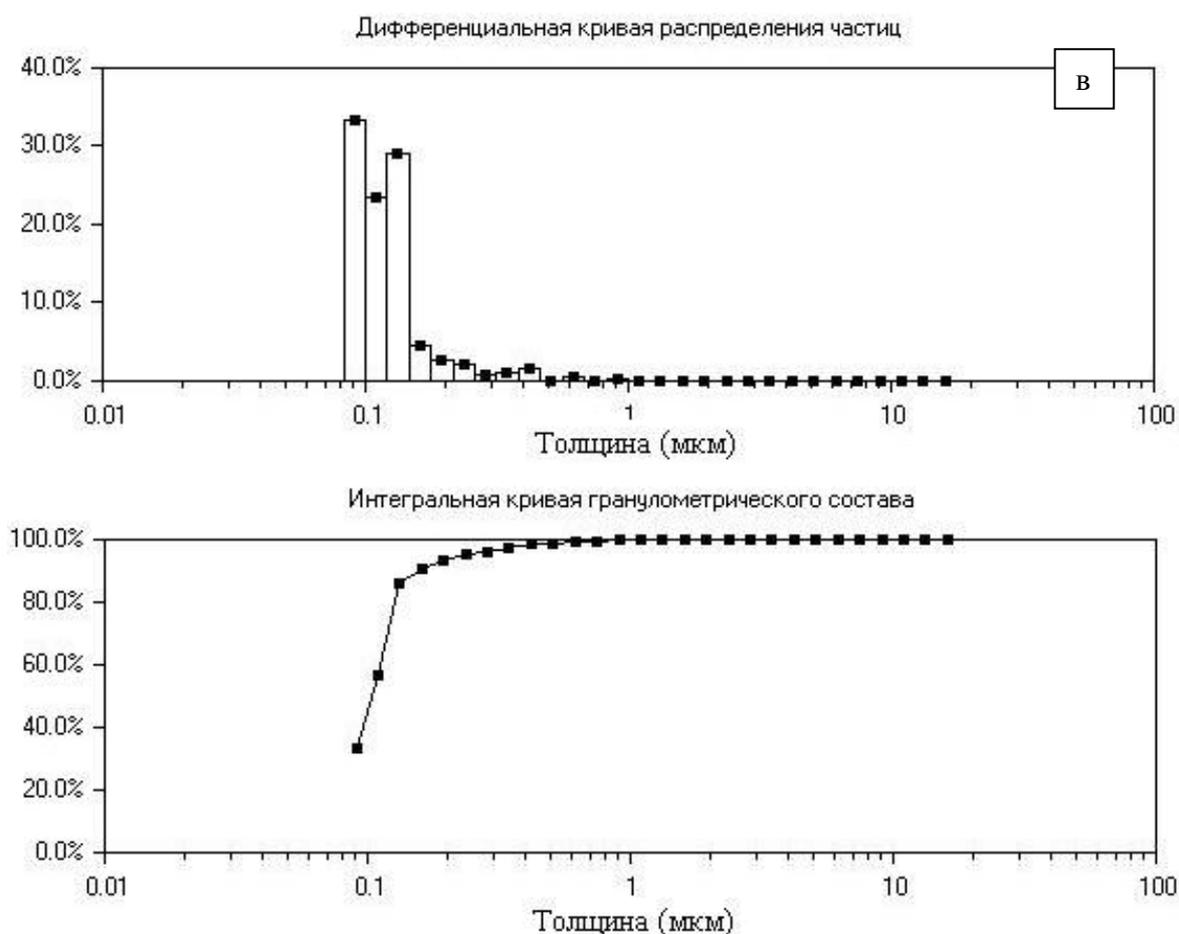
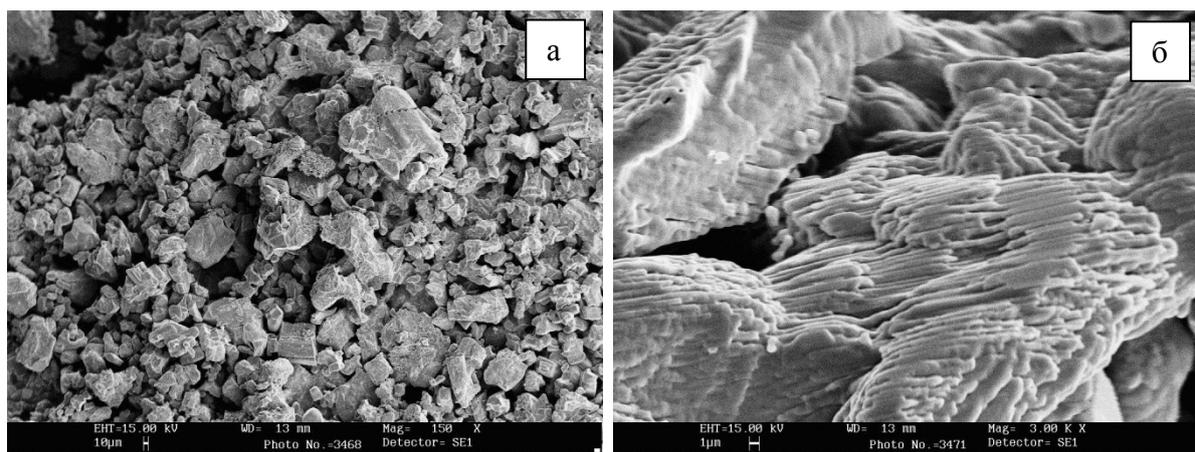


Рис. 2. Структура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной по ТКТ, $y=0,068$ (а), структура (б) и размерный состав отдельного зерна (в)

При дальнейшем увеличении содержания тантала ($y=0,111$, $y=0,363$) в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ средний размер зерен уменьшается до 10,3 и 5 мкм соответственно (см. рис. 3).

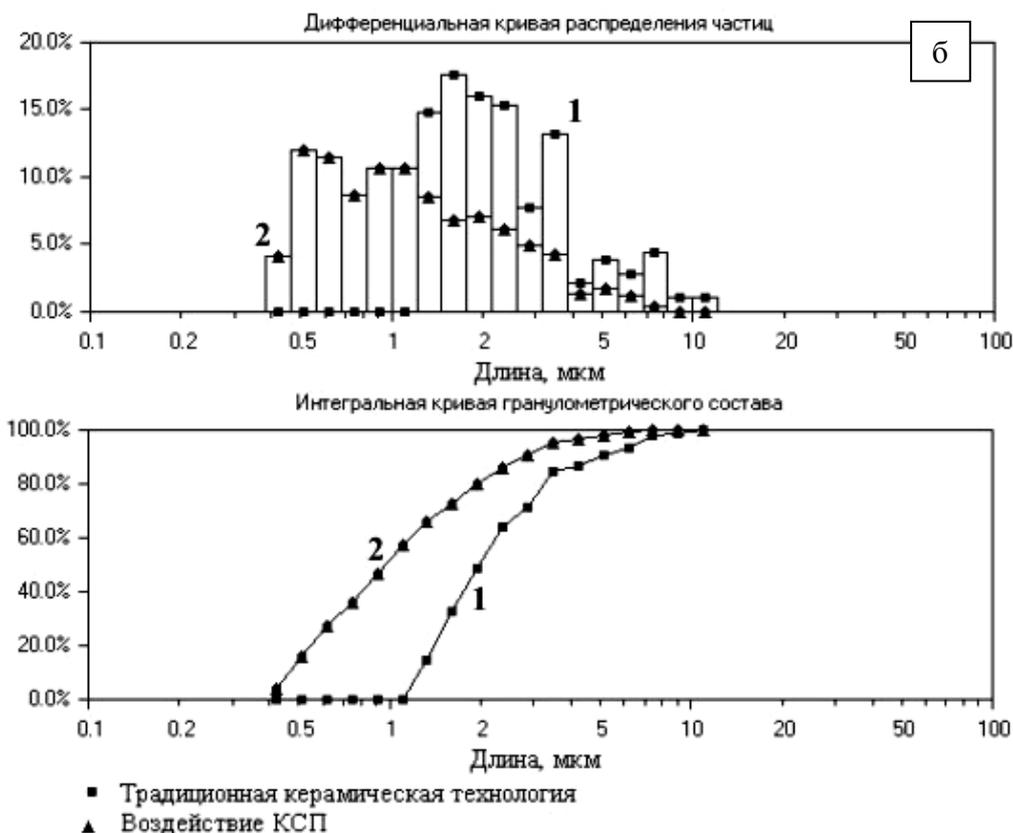
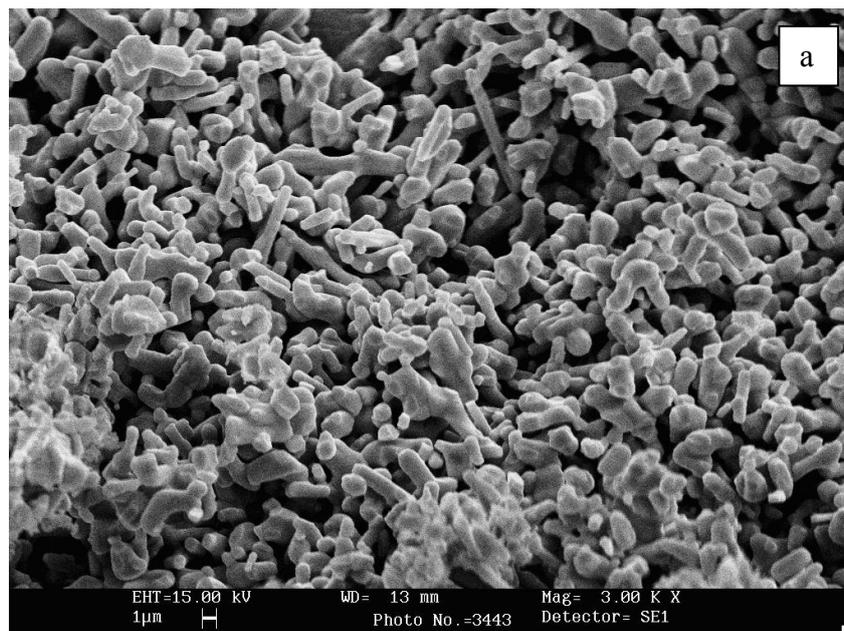


Рис. 3. Структура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной по ТКТ, $y=0,363$ (а) и размерный состав керамики того же состава, полученной (1) по ТКТ и (2) в оптической печи (б)

При обработке КСП в условиях высокотемпературного, скоростного нагрева объекта при больших (до сотен градусов на миллиметр) градиентах температур по толщине поверхностного слоя, из-за локального

различия физических процессов возникает конкуренция нескольких центров образования структур за доминирование на плоскости и в объеме.

Образовавшиеся в условиях самоорганизации реальные структуры в керамике $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ являются суммой типов структур с различной фрактальной и топологической размерностью (см. рис. 4). Это сложные нитевидные или пластинчатые структуры (разветвлённые взаимновложенные дендриты, вероятно, эвтектических фаз) с толщиной $\sim 100-500$ нм и длиной до ~ 50 мкм. Результаты определения модуля Юнга керамик, обработанных КСП и полученных по ТКТ по кривым подвода кантилевера твердости исследуемых керамик методом сравнительной склерометрии [7,8] представлены в Таблице 2.

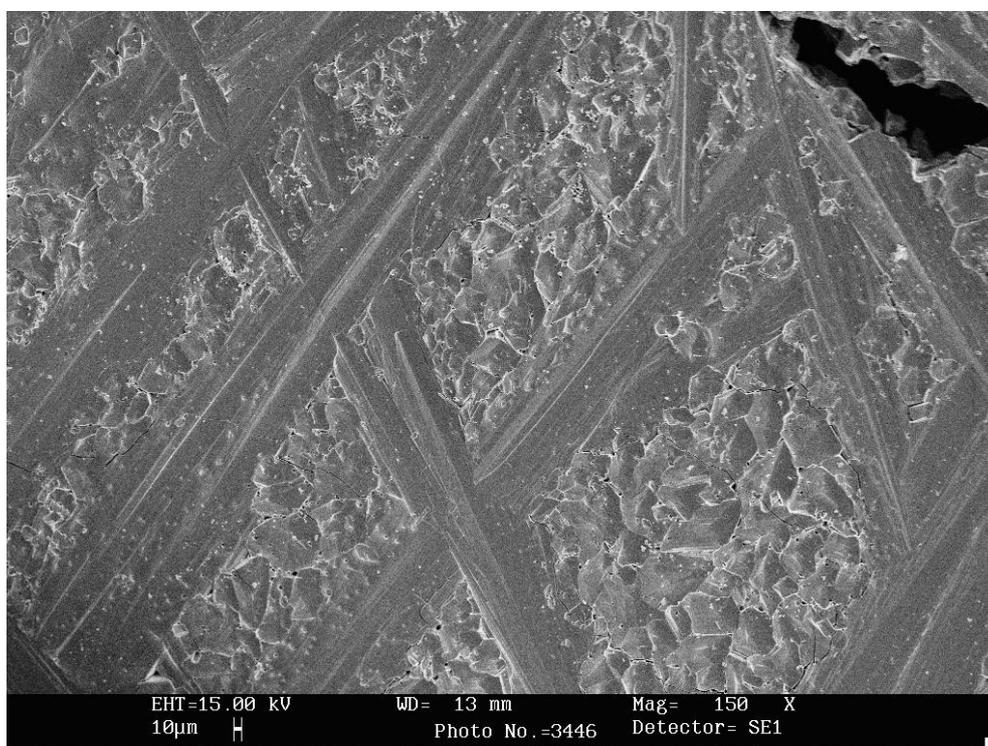


Рис. 4. Типичная структура керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной в и оптической печи

Для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Викерса [6,9,10]. Прочность керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, численной характеристикой которой является модуль Юнга, понижается с увеличением содержания Ta . Из двух полиморфных модификаций, низкотемпературная модификация, как оказалось, обладает меньшей твердостью. Воздействие КСП при получении керамики на основе соосаженных пентаоксидов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ несколько увеличило модуль Юнга за счет увеличения доли более мелких зерен в структуре (рис.3б), но

не явилось определяющим фактором для улучшения механических характеристик материала.

Таблица 2. Микротвердость и модуль Юнга керамики Nb_2O_5 и $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, полученной по ТКТ и при воздействии КСП

Вид керамики	Микротвердость, Н, ГПа Среднее значение		Модуль Юнга, Е, ГПа	
	ТКТ	КСП	ТКТ	КСП
Nb_2O_5	9,43±1,30	11,82±1,43	134,1±0,6	205,9±0,9
Nb_2O_5 -6,8 мол. % Ta_2O_5	6,37±0,65	6,34±0,94	141,3±1,6	153,4±0,7
Nb_2O_5 -11,1 мол. % Ta_2O_5	5,45±0,78	6,78±0,99	124,0±2,8	141,4±1,5
Nb_2O_5 -36,3 мол. % Ta_2O_5	5,57±0,5	5,06±1,04	114,8±1,5	131,7±5,2

Спектры КРС обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами, а, следовательно, и к различным перестройкам структуры материала, в частности к таким, которые затруднительно обнаружить методами рентгеноструктурного анализа [11].

Интенсивность, отн. ед.

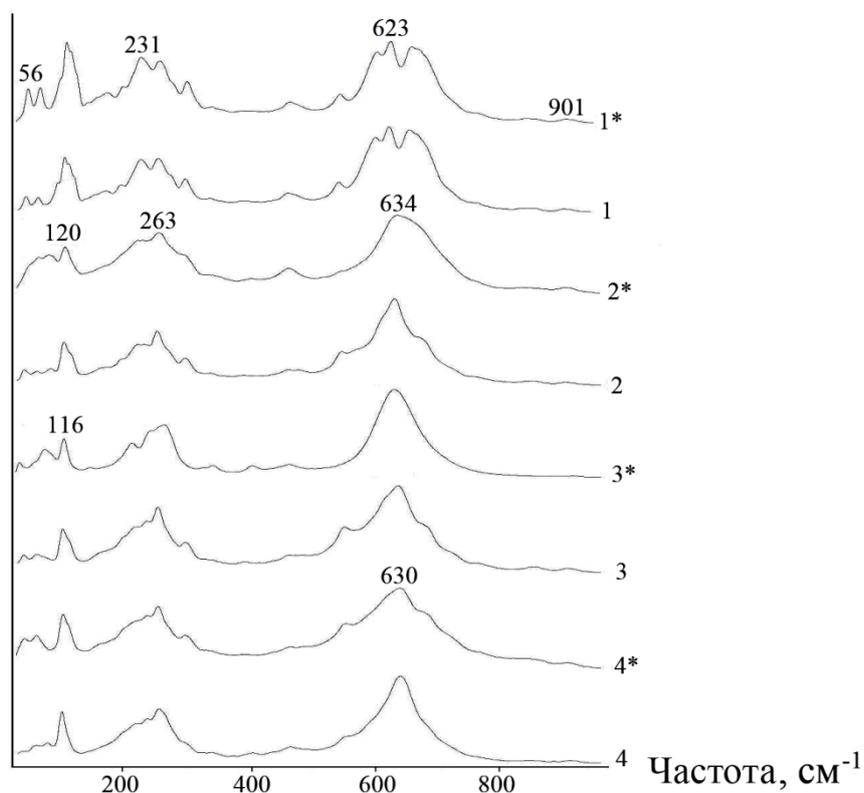


Рис. 5. Спектры КРС керамики Nb_2O_5 (4) и $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$: 1) $y=0,068$, 2) $y=0,111$, 3) $y=0,36$, полученных по ТКТ (1-4) и при воздействии КСП (1*-4*)

Для керамического состояния ввиду сосуществования различных кристаллических форм структура $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ полностью не могут быть описаны дифракционными методами анализа. Однако некоторые выводы о результатах воздействия КСП на $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ можно сделать на основании исследований КРС керамики [12,13]. На рис. 5 приведены спектры КРС керамики Nb_2O_5 и $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ с различным содержанием Ta , полученных по ТКТ и при воздействии КСП.

В Таблице 3 представлены основные параметры некоторых линий, проявляющихся в спектрах КРС указанных образцов. Из Таблицы 3 видно, что наименьшую зависимость от состава и воздействия КСП испытывают линии в области $40-130\text{ см}^{-1}$, соответствующие либрациям кислородных октаэдров и тетраэдров как целого ($\sim 56, 79$ и 118 см^{-1}).

Таблица 3. Основные параметры некоторых линий спектра КРС керамики Nb_2O_5 (4) и $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ с содержанием Ta : 1) $y = 0,068$, 2) $y = 0,111$, 3) $y = 0,36$, полученных по ТКТ и при воздействии КСП (*)

№1		№1*		№2		№2*		№3		№3*		№4		№4*	
ν	s														
56	5	57	9	59	5	60	9	57	8	59	7	56	7	60	6
79	8	80	11	80	14	81	17	79	12	80	9	79	18	80	19
118	7	119	6	119	9	120	11	115	13	116	12	116	9	118	10
230	35	231	38	231	14	233	15	238	18	241	21	238	12	242	14
261	19	264	23	261	16	263	15	265	18	268	18	270	43	268	41
300	18	301	21	302	19	308	17	300	19	301	14	300	15	302	17
540	19	544	20	543	16	551	46	549	25			549	24	554	32
618	20	623	23	627	31	634	33	636	47	629	63	630	54	630	72
668	65	669	35	673	28	674	45	677	24	667	57	677	21	680	26
843	35	846	51	836	26	842	32	839	31			839	27	840	63
900	28	901	39	891	21	894	26	893	23	904	20	897	24	899	78

где ν (см^{-1}) и s (см^{-1}) – частота и ширина спектральных пиков, соответственно.

Так, например, диапазон ширин линии с частотой 56 см^{-1} , отвечающей полносимметричным либрациям октаэдров и тетраэдров как целого, в спектрах исследованных образцов составляет $5-9\text{ см}^{-1}$. Более того, ширина данной линии практически не изменяется в зависимости от концентрации Ta .

В спектрах КРС наиболее существенные изменения наблюдаются в области колебаний кислородного каркаса, рис. 5. Так, уже при $y = 0,068$ в спектре керамики $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$ происходит замещение группы пиков в области $570-700\text{ см}^{-1}$ на пик с частотой 630 см^{-1} . При этом ширина данного пика оказывается чувствительной к воздействию КСП (табл. 3). В высокочастотной области спектра образцов (1-4) присутствуют линии с

частотами 843 и 900 см^{-1} , относящиеся к валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ в октаэдрах и тетраэдрах и концевым колебаниям $\text{Ta}-\text{O}$ в тетраэдрах. Как видно из табл. 3, введение Ta в структуру Nb_2O_5 , приводит к сдвигу (на 9 и 7 см^{-1}) линий с частотами 843 и 900 см^{-1} . Ширины линий с частотами 843 и 900 см^{-1} неизменно больше в образцах, которые подвергались воздействию КСП. В спектре $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_{2y}\text{O}_5$, полученного разными способами и содержащего 36,3 мол. % Ta, ширины данных линий отличаются практически втрое (табл. 3). Таким образом, можно отметить, что воздействие КСП на $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_{2y}\text{O}_5$ приводит к значительным изменениям структуры, что, находит отражение в изменении характеристик этих материалов (табл. 2). Наименее «восприимчивой» к воздействию КСП является структура Nb_2O_5 , а наиболее – структура $\text{Nb}_{2(1-y)}\text{Ta}_{2y}\text{O}_5$ при $y=0,363$. Вероятно, это является следствием «разрыхления» структуры Nb_2O_5 при вхождении катионов Ta^{5+} и уменьшения ее прочности. Одной из причин отличия в спектрах КРС керамики разного состава может быть ее различная тугоплавкость, вследствие разной концентрации Ta_2O_5 , имеющего значительно более высокую температуру плавления, в сравнении с Nb_2O_5 .

Работа поддержана грантом НШ 1937.2012.3.

Библиографический список:

1. **Файрбротер, Ф.** Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. – М.: Химия, 1972. – 277 с.
2. **Бабкин, А.Г.** Исследование очистки и изменения состава гидроокиси ниобия при нагревании / А.Г. Бабкин, Г. Н. Дубошин, В.Г. Майоров, М.Л. Михайлова, Ю.И. Балабанов // Физико-химическое исследование соединений и сплавов редких элементов / под ред. Г.И. Кадыровой. – Апатиты: АН СССР, 1978. – С. 93-98.
3. **Попова, Р.А.** Исследование очистки и изменения состава гидроокиси тантала при нагревании / Р.А. Попова, Г.Н. Дубошин, Ю.И. Балабанов, А.Н. Быкова. В кн.: Исследования по физико-химическим основам технологии переработки минерального сырья. – Ленинград: Наука, ленинградское отделение, 1983. – С. 95-99.
4. **Palatnikov, M.** Formation of Fractal Micro- and Nano-Structures in Ceramic Tantalum Pentoxide Under Concentrated Flux of Light Affecting Thermal Expansion / M. Palatnikov, O. Shcherbina, O. Makarova, P. Chufyrev // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – V. 108. – № 1. – P. 89-97.
5. **Усеинов, А.С.** Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» / А.С. Усеинов // Приборы и техника эксперимента. – 2004 – №1. – С. 134-138
6. **Усеинов, С.С.** Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С.С. Усеинов, В.В.Соловьев, К.В. Гоголинский, А.С.

- Усеинов, Н.А. Львова // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. – 2010. – № 2 – С. 30-35.
7. **Регель, В.Р.** Кинетическая природа прочности твердых тел. / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
8. **Blank, V.** Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite C_{60} tip / V. Blank, M. Popov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov // Journal of Materials Research. – 1997. – V.12. – № 11. – P. 3109-3114.
9. **Колесников, Ю.В.** Механика контактного разрушения./ Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов – М.: Наука, 1989. – 220 с.
10. **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. – № 6. – P. 1564-1583.
11. **Жижин, Г.Н.** Оптические колебательные спектры кристаллов / Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф.Шабанов. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
12. **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.
13. **Balachandran, U.** Raman spectrum of the high temperature form of Nb_2O_5 / U. Balachandran, N.G. Eror // Journal of Material Science Letters. – 1982. – V. 1. – № 9. – P.374-376.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ

М.П. Патапович, Н.Х. Чинь, Лэ Тхи Ким Ань, А.П. Зажогин
Белгосуниверситет, РБ, 220030 Минск, пр. Независимости, 4
zajogin_an@mail.ru

Аннотация: Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей цинка и меди, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов металлов.

Ключевые слова: нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, оксиды металлов, сдвоенные 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 [1-4]. Естественно, что развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации используемых и разработки новых методик. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами 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 [5], 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. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ с использованием в качестве анионов осадителей фосфатов 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 солей металлов нами выбраны беззольные фильтры — диаметр пор 5–10 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 6×6 мм² и 20×20 мм² наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей фосфатов калия и затем соли меди и цинка.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 10 мкл исследуемого раствора $CuCl_2$ с концентрацией 1%. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 1% приходится примерно 10^{-8} г исследуемого химического элемента. На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности линии $Cu I$ ($\lambda = 324,754$ нм) в спектрах хлорида меди от интервала между импульсами и энергии импульсов.

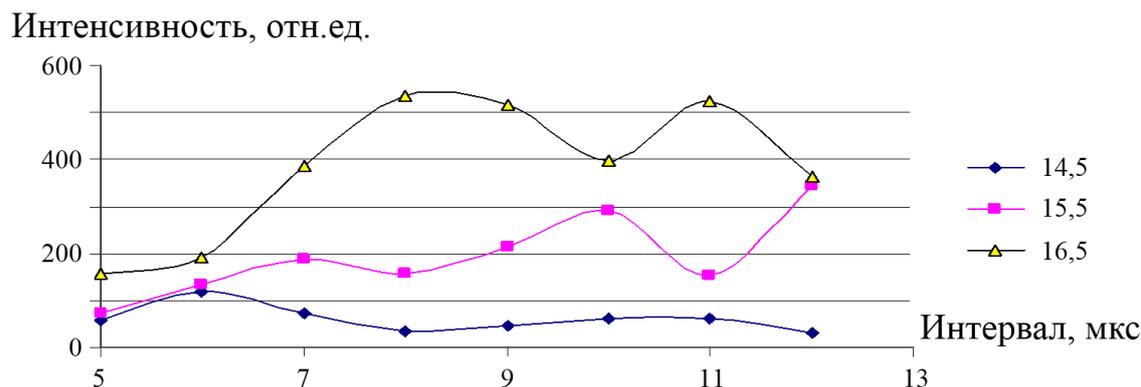


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии меди $Cu I$ ($\lambda = 324,754$ нм) в спектрах от интервала между импульсами и различных энергий их (в скобках энергия накачки, в Дж).

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, наиболее интенсивной линия наблюдается при возбуждении сухих растворов хлорида кальция при энергии импульсов 57 мДж (энергия накачки 16,5 Дж). При увеличении энергии интенсивность несколько падает, из-за увеличивающейся экранировки лазерного излучения приповерхностной лазерной плазмой.

Для оценки влияния физико-химических свойств водных растворов хлоридов меди и цинка на процессы поступления атомов в приповерхностную лазерную плазму и формирование оксидов проведены исследования при определенной выше энергии импульсов (57 мДж) и интервалах между импульсами равном 8 мкс. В качестве примера на рис.2 приведена зависимость интенсивности линии меди полученном на образце размером 6×6 мм².

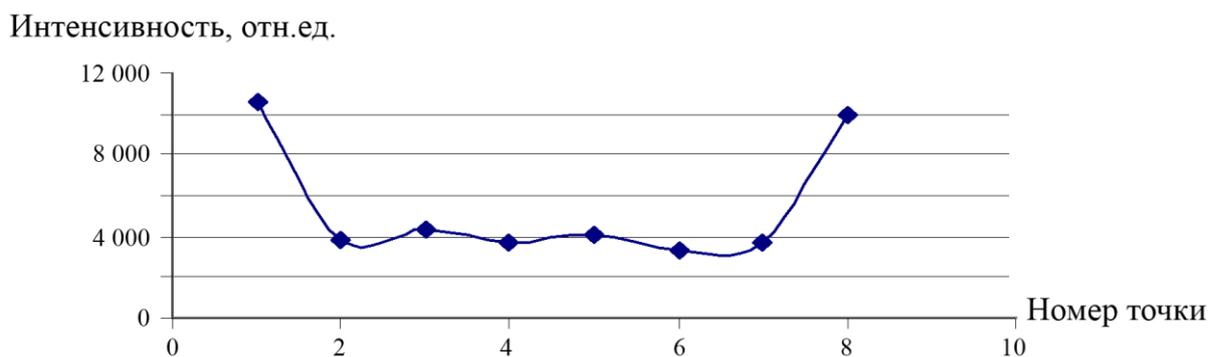


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии меди $Cu I$ ($\lambda = 324,754$ нм) в спектрах $CuCl_2$ (образец размером 6×6 мм²)

Как видно из приведенного рисунка наблюдается явный перенос вещества к краям образца, что не позволяет использовать данный метод внесения солей для целей носителя при напылении. Необходимо было найти методику локализации металлов в центре пробы. Для этих целей нами проведены исследования с применением фосфатов калия, так как

фосфаты меди и цинка мало растворимы в воде [6]. Использована следующая методика приготовления образцов. На фильтр размером 20×20 мм² наносилось 10 мкл определенного фосфата калия, затем проводилась сушка при температуре 40° в течении 15–20 мин. Поверх высушенного слоя наносилось 10 мкл раствора соли меди, цинка или их смеси.

Результаты исследований приведены на рис. 3-5.

Интенсивность, отн.ед.

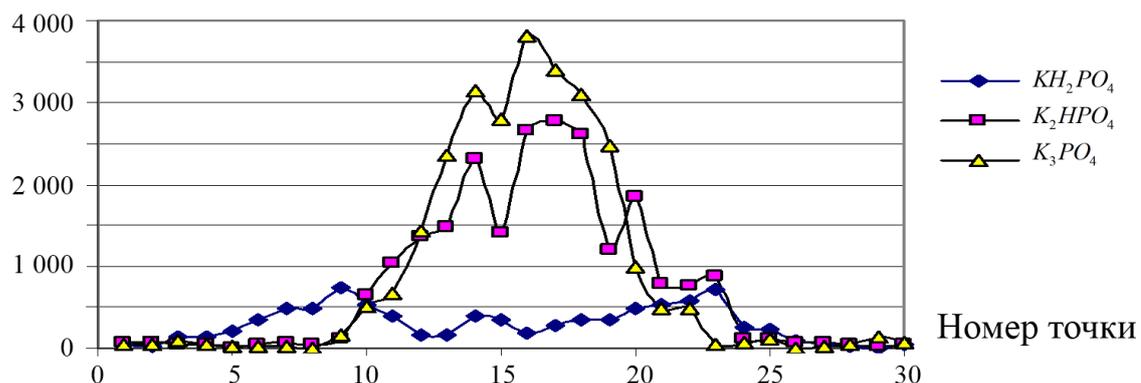


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии меди $Cu I$ ($\lambda = 324,754$ нм) в спектрах солей меди по диаметру образца 20×20 мм² для различных фосфатов (в скобках)

Интенсивность, отн.ед.

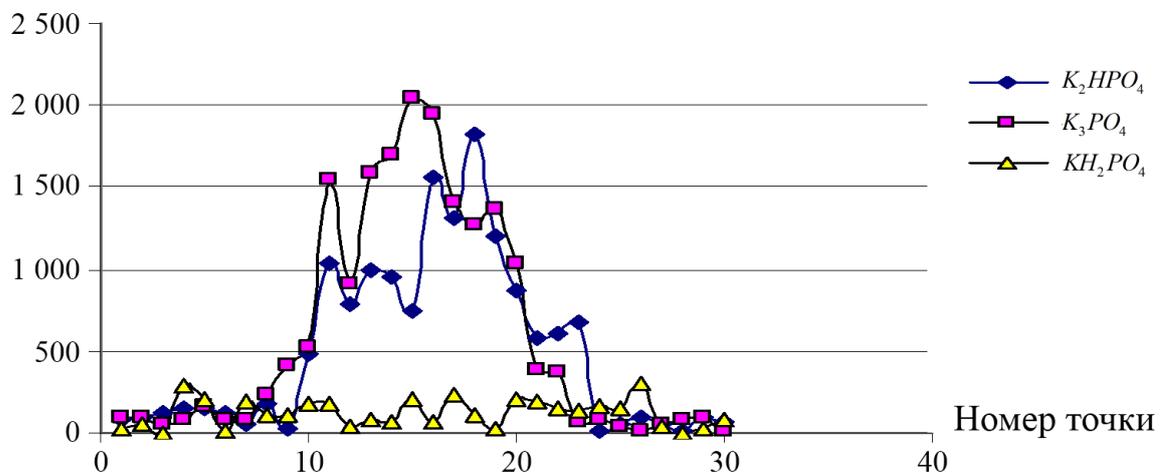


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии цинка $Zn I$ ($\lambda = 334,5$ нм) в спектрах солей цинка по диаметру образца 20×20 мм² для различных фосфатов (в скобках)

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 композиционного состава.

Интенсивность, отн.ед.

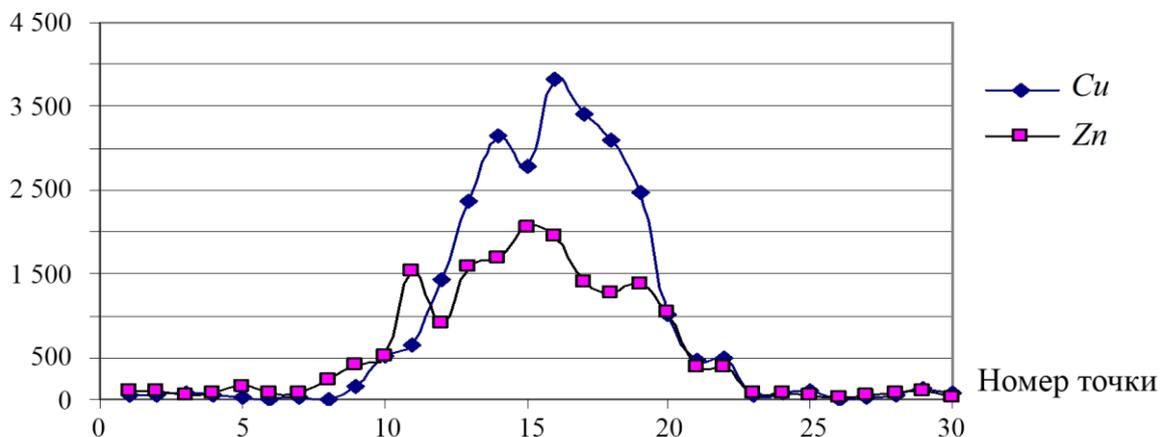


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии цинка $Zn I$ ($\lambda = 334,5$ нм) и меди $Cu I$ ($\lambda = 324,754$ нм) в спектрах смеси солей цинка и меди по диаметру образца 20×20 мм² для ортофосфатов

Библиографический список:

1. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск, 1990. – 143 с.
2. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М. ВИНТИ, 1990. – 107 с.
3. **Анисимов, С.И.** Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 301-333.
4. **Воробьев, В.С.** Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями / В.С. Воробьев // Успехи физических наук. – 1993 – Т. 163. – № 12. – С. 51-83.
5. **Климентов, С.М.** Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами / С.М. Климентов, С.В. Гарнов, В.И. Конов, Т.В. Кононенко и др. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. – 2004. – Т. 60. – С. 13-29.
6. **Алексеев, В.Н.** Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 274 с.

УДК 636.7:539.196

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И ЕГО МОДИФИКАЦИИ В МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ЦЕНТРОВ

Г.Г. Петрик

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

367030, Махачкала, пр. Шамиля, 39а

galina_petrik@mail.ru

Аннотация: Показано, что множество двух- и трехпараметрических уравнений состояния ван-дер-ваальсового типа, считающихся эмпирическими модификациями уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, после переформулирования могут рассматриваться как физически обоснованные уравнения состояния, принадлежащие единым семействам новых уравнений, полученных автором на основе модели взаимодействующих точечных центров. Уравнения состояния отличаются проявлением сил притяжения и отталкивания между модельными объектами, отраженным в значениях управляющих параметров модели.

Ключевые слова: *модели свойств, взаимодействующие точечные центры, уравнения состояния ван-дер-ваальсового типа, управляющие параметры, семейства уравнений состояния, межмолекулярное взаимодействие.*

Напомним, что в следующем, 2013 году у нас будет возможность отметить две знаменательные даты: исполнится 140 лет знаменитому уравнению состояния (УС) вещества, предложенному голландским ученым Ван-дер-Ваальсом в его диссертации, и 110 лет, пожалуй, не менее знаменитому потенциалу межчастичного взаимодействия, предложенному немецким физиком Г. Ми. Значимость второй работы для нас конкретно определена тем, что наша цель – получение физически обоснованного УС, в основе которого лежит простая, но реалистичная молекулярная модель.

1. О трех группах уравнений состояния ван-дер-ваальсового типа

Оригинальное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса породило множество УС, полученных в ходе его эмпирической модификации, и получивших общее название УС ван-дер-ваальсового (ВДВ) типа. Эти уравнения состояния и сегодня представляют научный и практический интерес. УС Ван-дер-Ваальса, которое до сих пор многими считается физически наиболее обоснованным, в количественном отношении оставляет желать много лучшего. Отсюда вытекает, что недостаточно адекватное описание свойств на основе УС Ван-дер-Ваальса может быть следствием трех различных ситуаций и все множество подобных уравнений-модификаций можно разбить на три группы, по признаку формального сходства их структуры со структурой УС Ван-дер-Ваальса:

1) «термический» член адекватен описанию свойств реальной

системы, поэтому $\frac{RT}{V-b} = idem$; необходимо улучшить член $\frac{a}{V^2}$, отвечающий силам притяжения;

2) член $\frac{a}{V^2} = idem$, так как достаточно правильно отображает поведение реальной системы; неадекватность в описание вносит «неправильный» член $\frac{RT}{V-b}$, следовательно, надо улучшить вклад, связанный с отталкиванием,

3) оба вклада не адекватны; оба должны быть улучшены.

Если «рассортировать» множество УС по указанному признаку, то выясняется, что у каждого из трех подходов имеются свои явные или неявные сторонники. Перечислим некоторых из них, наиболее известные:

✓ 1-ая группа УС, авторы: Клаузиус (1880), Бертоло (1900), Редлих и Квонг (1949), Пенг и Робинсон (1975), Мартин (1979), Харменс, Кнапп (1980), Тейа (1986), Баталин, Брусилковский (1992);

✓ 2-ая группа УС, авторы: Лоренц (1881), Егер (1891), Больцман и Мах (1899), Вукалович, Новиков (1939), Карнахан, Старлинг (1972), Каплун, Мешалкин (2001);

✓ 3-я группа УС, авторы: Шиллер (1890), Кэм (1919), Мартин (1967), Ишикава, Чанг, Лу (1980), Явери, Юнгрен (1988).

Вид этих и многих других уравнений можно найти в обзорной литературе по проблеме УС. Напомним, что все УС ВДВ-типа рассматриваются как независимые.

2. «Двухпараметрические» уравнения состояния

Известные малопараметрические УС ВДВ-типа (большая часть их – кубические относительно объема, что рассматривается как главное их преимущество) включают от двух до пяти параметров. Обычный способ классификации УС в литературе – «сортировка» по числу параметров. Приведем несколько оригинальных УС, считающихся двухпараметрическими:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \text{ – УС Ван-дер-Ваальса (1873);}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \text{ – УС Редлиха и Квонга (1949);}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \text{ – УС Пенга и Робинсона (1976);}$$

$$P = \frac{RT}{V} \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} - \frac{a}{V^2} \text{ – УС Карнахана и Старлинга (1972), где } y = \frac{b}{4V};$$

$$P = \frac{RT}{V} \frac{2V+b}{2V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \text{УС Ишикавы, Чанга, Лу (1980)}.$$

Как правило, авторы считают, что два параметра b, a новых УС имеют тот же смысл, что и в УС Ван-дер-Ваальса. Отсюда следует, что в основе их УС лежит та же молекулярная модель. В приведенный выше перечень попали УС из всех трех выделенных нами групп. Причем довольно часто встречаются утверждения, авторы которых объясняют достаточно хорошее качество этих известных УС тем, что хотя оба вклада соответствующих уравнений некорректны, но ошибки взаимно уничтожаются. Вероятно, такой взгляд имеет право на существование именно при эмпирической модификации УС. В то же время мы ставим своей целью получение и поиск физически обоснованных УС, в основе которых лежат модели с имеющими смысл параметрами. И потому переход к более адекватной модели автоматически должен обозначать более адекватное описание отдельных вкладов УС.

3. Трехпараметрические уравнения состояния

Многие из известных УС (в том числе и приведенные выше двухпараметрические), относящиеся к первой выделенной группе УС ВДВ-типа, после простого преобразования могут быть записаны в общем виде трехпараметрического (b, c, a) уравнения:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (1)$$

Кроме того, известны три англоязычных работы [1-3], в которых УС именно такой формы были предложены независимо почти одновременно. Смысл нового параметра c авторами всех работ не обсуждался, в двух работах [1,3] из трех b и c считаются константами. Очевидно, что само УС Ван-дер-Ваальса является частным случаем УС (1). Логично задать вопрос – чем выделяется среди всех других УС этой формы знаменитое УС, считающееся наиболее физически обоснованным? Ответ – тем, что для него равен нулю некий параметр c , не имеющий в этой модели смысла (более корректно – с неустановленным смыслом).

Обратимся ко второй выделенной группе УС ВДВ-типа. В ходе работы по систематизации и анализу подобных УС, нами было выделено трехпараметрическое УС А.Б.Каплуна и А.Б.Мешалкина [4]:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{c}{V-b} \right) - \frac{a}{V^2}. \quad (2)$$

В конечном счете, вид уравнения (2) был получен на основании анализа опытных данных для шести хорошо изученных веществ – сюда вошли аргон, метан, двуокись углерода, аммиак, кислород и

четырёхфтористый углерод. Параметры УС (2) a, b, c рассматривались авторами как подгоночные константы, их значения были восстановлены по опытным данным для индивидуальных веществ. Было получено, что отношение $c/b > 1$ и изменяется от 1,8 (для аргона) до 3,3 (для двуокиси углерода). Новое УС оказалось более адекватным по сравнению с некоторыми известными. Авторы [4], подобно многим, утверждают, что молекулярные представления Ван-дер-Ваальса не изменялись, т.е. смысл параметров b, a – обычный; они связаны соответственно с размером «молекул» и их притяжением. О физическом смысле третьего параметра c в опубликованных работах авторы не упоминают.

Очевидно, что теперь мы уже явно выходим на «проблему смысла третьих параметров» в УС двух сформированных групп.

4. О молекулярных моделях, лежащих в основе термических УС

Множество эмпирических модификаций УС Ван-дер-Ваальса образуют множество новых моделей состояния вещества. Однако, предлагая новые формы УС, авторы ссылаются на ту же молекулярную модель, подчеркивая ее простоту и физическую наглядность. В то же время модель, которая была предложена самим Ван-дер-Ваальсом (объекты - это жесткие сферы, между которыми действует настолько слабое притяжение, что оно не изменяет расстояний между их центрами, об отталкивании речь не шла), представляет весьма частный вариант соотношения между действующими межчастичными силами. Проблема заключается в том, чтобы построить простое УС на основе более общей (по сравнению с предложенной Ван-дер-Ваальсом) модели взаимодействия, где будут адекватно отражены реалистичные характеры отталкивания и притяжения.

Мы пытаемся реализовать намеченный подход в рамках самых простых моделей. В настоящей работе мы продолжаем изучать возможности модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ) и УС на ее основе.

5. Модель ВТЦ с жестким отталкиванием и ее связь с первой группой УС Ван-дер-ваальсового типа. Управляющий параметр χ модели ВТЦ

В наших работах последних лет по проблеме УС [5-10] довольно подробно освещались вопросы, связанные с возможностями нового УС ВТЦ, отражающего следующий характер сил взаимодействия – жесткое отталкивание и «оптимизированное» притяжение. Отметим здесь следующее. Новое трехпараметрическое УС (все три параметра a, b, c

имеют смысл и связаны с проявлением сил взаимодействия) переходит в однопараметрическое семейство уравнений, все приведенные параметры которого ($\sigma = c/V_c, \alpha = a/(RT_c V_c)$) представляют аналитические функции управляющего параметра модели $\chi = c/b$. Семейство включает множество УС с реалистичными значениями 0,25–0,30 критического фактора сжимаемости (КФС) Z_c . (Это объясняется оптимизацией формы притягивательного вклада). В Таблице 1 приведены результаты расчетов параметров для первого семейства.

Таблица 1. Результаты расчетов параметров для первого семейства УС ВТЦ

χ	Z_c	σ	β	$1/\beta$	α
0	0,375	0	0,333	3,000	1.125
0,730	0,340	0,2	0,270	3,704	1.240
1,000	0,333	0,26	0,260	3,846	1.283
1,197	0,328	0,3	0,251	3,984	1.309
2,177	0,307	0,47	0,216	4,630	1.423
2,375	0,304	0,5	0,210	4,762	1.444
3,096	0,294	0,6	0,194	5,155	1.515
3,912	0,284	0,7	0,179	5,587	1.587
4,754	0,276	0,79	0,166	6,024	1.661
4,834	0,275	0,8	0,165	6,061	1.666
5,860	0,267	0,9	0,154	6,494	1.738
7,000	0,259	1,0	0,143	6,993	1.815
9,650	0,245	1,2	0,124	8,065	1.969

Кроме значений КФС, которые дают конкретные УС, представляет интерес связь параметра b различных УС с критическим молярным объемом V_c . Для рассматриваемого семейства имеет место соотношение $V_c = b \cdot (1/\beta)$. Значения коэффициента $1/\beta$ (для взятых при расчетах значениях управляющего параметра) принимают значения, большие 3 (начиная с этого значения 3 для УС Ван-дер-Ваальса; 3,847 для УС Редлиха-Квонга, 4,63 для частного случая УС Пенга-Робинсона) и больше этих значения – например, 6 (при $\chi = 4.75$) и 7 (для $\chi = 7$) Именно таким большим значениям коэффициента отвечают наиболее вероятные (реалистичные или экспериментальные) значения КФС. Однако авторы новых УС отказываются от таких значений – и мы объяснили, почему они это делают (у параметра b , входящего в разные УС, оставлен тот же смысл, что в УС ВДВ, и потому его значение фиксируется в интервале значений 3–4).

В рамки модели ВТЦ и этого УС легко вписываются переформулированные УС ВДВ-типа, которые относятся к первой группе с

первым вкладом вида $\frac{RT}{(V-b)}$. Это просто показать, если использовать соотношение: $\frac{RT}{(V-b)} = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)}$. Надо только обязательно иметь в виду, что такой, на первый взгляд, формальной для математики замене, отвечает переход между физически различными моделями – от жестких сфер (с неясными значениями параметров УС при стандартном подходе) к взаимодействующим точечным центрам, где у всех параметров УС смысл установлен. Главное преимущество такого перехода – проявленный физический смысл у всех параметров, что определяет повышенную информационность модели. При этом удастся ответить на многие вопросы из имеющихся к известным уравнениям. Удастся, например, объяснить, почему УС Ван-дер-Ваальса описывает свойства разреженного газа хуже, чем свойства твердого тела; почему авторы новых УС считают, что критический фактор сжимаемости УС должен быть больше «экспериментального» Z_c на 15–20% и почему считать так необязательно; почему значение параметра b УС Редлиха-Квонга (для аргона, по Праузицу, [11]) почти точно в два раза меньше, чем для УС Ван-дер-Ваальса и почему так должно быть не только для аргона и т. д.

6. Модель ВТЦ с оптимизированным отталкиванием и связь ее с УС второй группы. Управляющий параметр γ модели ВТЦ

В ходе работы стало ясно, что хотя в полученном нами УС притягивательный вклад оптимизирован, однако новое УС не может рассматриваться в качестве общего термического УС. В первую очередь, этому мешает жесткий (нереалистичный) характер отталкивания ТЦ (таким он был заложен в модель). Однако реализованная в новом УС отдельная запись конфигурационных вкладов – от сил притяжения и отталкивания – позволяет внести предполагаемое, и с нашей точки зрения, обоснованное изменение во второй вклад и записать УС ВТЦ, в котором не только притяжение оптимизировано, но и отталкивание (второй член в УС) смягчено, сделано более реалистичным:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}. \quad (3)$$

Поясним смысл коэффициентов, для чего привлечем к описанию язык индексов потенциалов Ми $n-m$, которые описывают взаимодействие пары точечных центров: два параметра: $b = \Delta V$ (ТЦ, отталкивание) и $c = -\Delta V$ (ТЦ, притяжение) – фиксируют сам факт наличия в системе сил отталкивания и притяжения, противоположную их направленность, а также неравенство – в общем случае – величин, $b \neq c, b > 0, c > 0$; параметр d

– фиксирует отличия в характерах (форме) сил реалистичного отталкивания ($n \neq \infty$): $d \geq b$ от «жесткосферного» ($n = \infty$), $d = b$; параметр $a(V, T)$ – фиксирует отличие проявления характера сил притяжения ($n \neq m$) от «реалистичного» характера сил отталкивания. К исследованию свойств общего для ВТЦ УС (3) мы намерены обратиться в дальнейшем.

В настоящей же работе, примем, что параметр $c = 0$, т.е., как и Ван-дер-Ваальс, будем считать, что силы притяжения между модельным объектом (МО) настолько слабы, что они не влияют на трансляцию, не изменяют межмолекулярных расстояний, а значит, и эффективный собственный объем (ЭСО). Следовательно, в формировании ЭСО проявляются только силы отталкивания. Именно это дает основания рассуждать о собственном объеме МО, заменяющего реальную молекулу, и связывать его с проявлением только сил отталкивания (как в оригинальном УС Ван-дер-Ваальса). Можно считать, что объемные параметры b и d связаны с двумя характерными эффективными размерами МО, определяемыми двумя межмолекулярными расстояниями, отвечающими жесткому и «смягченному» отталкиванию ТЦ. Заметим, что эта легкость объяснения и наглядность смысла исчезает в общем случае, когда становится заметным проявление сил притяжения, т.е. имеет место $c \neq 0$, в результате чего мы вынуждены перейти к общему УС ВТЦ (3).

Получим УС, которое можно рассматривать как переформулированное для модели ВТЦ обобщенное УС Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0)}. \quad (4)$$

Допустим, что параметры a, b, d – константы (вопрос о том, должен ли быть параметр d постоянной величиной, требует отдельного рассмотрения. Если это не константа, ситуация весьма напоминает поиски самого Ван-дер-Ваальса, который в течение долгих лет искал зависимость параметра b своего оригинального УС от плотности, надеясь, что в этом случае его УС окажется адекватным). Введем обозначения для приведенных параметров: $\beta = \frac{b}{V_c}$, $\delta = \frac{d}{V_c}$. Из стандартных условий в критической точке (обращение в нуль двух первых производных давления P по объему V) получим:

$$\delta \left(\frac{1}{(1-\beta)^3} - \frac{1}{2(1-\beta)^2} - \frac{1}{2(1-\beta)} \right) = \frac{1}{2}.$$

Обозначим $\gamma = \frac{d}{b} = \frac{\delta}{\beta}$. Тем самым, вводится параметр, который сравнивает проявления сил отталкивания в отношении доступного объема для двух

случаев – когда сила отталкивания смягчена и когда она имеет жесткий характер. Из приведенного выражения получим уравнение для β :

$$\beta^3(\gamma-1) - 3\beta^2(\gamma-1) - 3\beta + 1 = 0. \quad (5)$$

Решение кубического уравнения (5) дает значение параметра β (для этого уравнения общего решения получить не удалось). Для соотношений, связывающих величину β с КФС и параметром α , получим

$$Z_c = \frac{1}{3-\beta}, \quad \alpha = \frac{1}{\beta(3-\beta)}. \quad (6)$$

До недавнего времени мы считали, что параметр β определяется из (5) заданным значением γ . Однако, как это следует непосредственно из вида уравнения, определяющей является разность $\gamma-1$. При формальном подходе различие несущественно. В то же время, если связать эту величину со смыслом параметров d и b , то она имеет смысл приведенной толщины сферического слоя, образованного «большой» и «малой» сферой ЭСО МО, определенных силами мягкого и жесткого отталкивания, т.е. толщиной слоя, связанного именно с различием в проявляющихся в двух случаях силах отталкивания. Пояснения смотри на рис. 1.

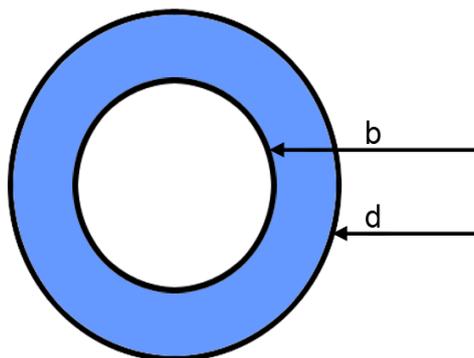


Рис. 1. Схематичное представление параметров УС ВТЦ (отнесение к одному модельному объекту, эффективные объемы)

Таким образом, фактор $\gamma-1$ определяет все приведенные параметры и оказывается управляющим параметром для однопараметрического семейства, в которое переходит в рассматриваемом случае УС (4). Проверка полученных соотношений дает следующее. При $\gamma-1=0$ имеем: $\beta=1/3, \alpha=9/8, Z_c=3/8$, что идентифицирует УС Ван-дер-Ваальса. Поскольку по смыслу величина β должна быть положительна, из (6) и (5) следует, что УС (4) рассматриваемого семейства дают значения $Z_c > 1/3$. Если судить по КФС, то условно множество этих уравнений можно обозначить, как группу УС, лучших, чем УС Ван-дер-Ваальса, но худших, чем УС Редлиха – Квонга (однако само это УС в семейство не входит – в нем важен вклад, связанный с притяжением). (Заметим, что для

полученного нами УС взаимодействующих ТЦ с жестким отталкиванием (см. Таблицу 1), такая группа уравнений – с завышенным значением КФС - составляет очень малую долю). Следовательно, улучшения описания свойств в критической области в результате изменения отталкивательного вклада в УС ВТЦ, не происходит. В Таблице 2 приведены результаты расчетов параметров УС рассматриваемого семейства уравнений.

Таблица 2. Результаты расчетов параметров для обобщенного УС ВДВ (УС ВТЦ (4))

γ	β	Z_c	δ
1,00	0,333	0,375	0,333
1,57	0,290	0,369	0,455
1,75	0,280	0,367	0,490
2,20	0,259	0,365	0,572
2,45	0,250	0,364	0,613
2,76	0,240	0,362	0,663
3,11	0,230	0,361	0,715
4,57	0,200	0,357	0,914
7,55	0,165	0,353	1,245
10,76	0,143	0,350	1,539

Сравнивая УС (2) с УС (4) взаимодействующих ТЦ, и фиксируя совпадение структуры УС и формы вкладов, можно сделать вывод, что в основе УС (2) лежит та же исследуемая нами молекулярная модель ТЦ с вполне конкретным характером взаимодействия – очень слабое притяжение центров (по Ван-дер-Ваальсу) и оптимизированное по сравнению с жестким отталкивание. Именно это УС на наш взгляд имеет все основания называться обобщенным УС Ван-дер-Ваальса. Причем нами этот частный случай общего УС ВТЦ был выделен потому, что именно здесь можно легко объяснить смысл третьего параметра УС.

Анализ доступной нам информации о параметрах двух УС (данные взяты из работ [4] и [12]) показал, что между их значениями имеет место соотношение: $d > b_w > b$, b_w – параметр УС Ван-дер-Ваальса.

Интересно, что для второго семейства УС ВТЦ можно найти уравнения, которые дают «экспериментальные» значения для коэффициента k_x , равного отношению $V_c/d = 1/\delta = k_x$, (коэффициент, связывающий критический молярный объем и ЭСО МО, имеет реалистичные значения; интервал 2,2–2,5 для величины V_c/b_w приводит Б.М.Смирнов [12], опираясь на идеи скейлинга применительно к веществам из молекул разных типов).

Однако КФС таких УС при этом завышен по сравнению с экспериментальным (см. Таблицу 2), а это значит, что недостаточно адекватно учтено притяжение объектов (такой вывод легко сделать из

анализа непосредственно самого определения КФС $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{V_c^{real}}{V_c^{id.gas}}$.

Поскольку $Z_c < 1$, это значит, что в результате проявления действующих в критической точке сил молярный объем должен уменьшиться и произойти это может только в результате действия сил притяжения).

Можно предположить, что адекватное общее УС ВТЦ (или УС на основе более реалистичных модельных объектов) сможет при определенных соотношениях между проявлением сил притяжения и отталкивания дать и реалистичное значение КФС и требуемое значение коэффициента k_x , которые будут отвечать конкретному веществу.

В пользу того, что такие УС получить возможно, говорит имеющееся известное УС Дитеричи, которое можно отнести к совсем немногочисленной группе УС, где вклады в давление не разделяются – это УС дает $V_c = 2b, Z_c = 0,270$.

7. Об общем УС ВТЦ и одном УС ВДВ-типа из третьей группы

Поскольку мы ограничили себя рассмотрением кубических УС, то не затрагивали в ходе анализа так называемого уравнения возмущенной жесткой сферы, предложенного Карнаханом и Старлингом (см. в начале работы) - весьма популярной модели, в которой, как принято считать, учет действия сил отталкивания является теоретически обоснованным. Самые известные УС на основе УС Карнахана – Старлинга образованы добавлением к нему притягивательных вкладов УС Ван-дер-Ваальса и Редлиха – Квонга. (Заметим, что сами получаемые в этом случае УС уже не являются кубическими).

Подключим к рассмотрению работы [11,13] Праузнитца, который, исследуя УС Редлиха – Квонга и сравнивая качество описания критической изотермы аргона различными УС (в том числе и только что названным), пришел к важным выводам, из которых мы отметим два. Во-первых, Праузнитц пришел к выводу, что смысл константы b (если, следуя Ван-дер-Ваальсу, связывать ее с объемом молекул обычной формулой) здесь не определен, а само значение – «некорректное», оно почти точно в два раза меньше, чем параметр b УС ВДВ. Во-вторых, было отмечено, что если для чистых веществ эту величину можно рассматривать как подгоночный параметр, то при попытке рассчитать свойства смесей необходимо ясно представлять физический смысл этой величины. На наш взгляд – самое лучшее, что можно представить для простой модели – это то, что все параметры модели имеют физический смысл – и что особенно важно – для чистых веществ. Этого не могут

добиться авторы УС Ван-дер-ваальсового типа всех групп – смысл третьих и т.д. параметров УС для них остается неясным. И это именно то, чего мы добиваемся в выстраиваемой простой, но физически обоснованной модели взаимодействующих точечных центров.

Отметим очень интересную работу Ишикавы, Чанга и Лу [14], в которой авторы предложили УС с более простым первым вкладом, чем полином в уравнении Карнахана – Старлинга. Разработанное ими УС очевидным образом объединяет модифицированный отталкивательный вклад и притягивательный «хвост» в виде вклада, взятого от УС Редлиха – Квонга, представляет (что желательно для многих) кубическое уравнение и записывается следующим образом:

$$P = \frac{RT}{V} \left[\frac{2V+b}{2V-b} \right] - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}. \quad (7)$$

Как считают сами авторы [14], предложенное ими УС дает лучшие результаты, чем УС Пенга – Робинсона. (Для этого УС также встает вопрос, который был поднят Праузнитцем при исследовании УС Редлиха – Квонга – каков смысл в этом уравнении параметра b и каким должно быть его корректное значение. Отметим, что сами авторы этого вопроса не затрагивали).

Поскольку пока мы (как делали в предыдущих работах [5-10]) занимаемся изучением только функциональной зависимости $P(V)$ термического УС, откажемся от температурного множителя в знаменателе второго вклада в УС (7). Преобразуем выражение в квадратной скобке (7):

$$\frac{2V+b}{2V-b} = \frac{(2V-b)+b+b}{2V-b} = 1 + \frac{2b}{2V-b} = 1 + \frac{b}{(V-b/2)}.$$

Тогда УС (7) примет вид:

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{(V-b/2)} \right) - \frac{a}{V(V+b)}. \quad (8)$$

Сравним новую форму УС (8) с предложенной нами общей формой УС ВТЦ (3). Совпадение структуры двух уравнений очевидно. Переобозначим коэффициенты в (8) очевидным образом: $b_{eff} := b/2, c := 2b_{eff}, d := 2b_{eff}$. Отметим ход изменений параметров и сравним его с результатами и предположениями упомянутых выше авторов: двукратное уменьшение b (Праузниц), соотношение $d > b_{eff}$ (Каплун), соотношение $c > b_{eff}$ (Пенг-Робинсон, Клаузиус).

Очевидно, что и это, предложенное в работе [14], УС (8) не может рассматриваться в качестве общего термического УС. Оно представляет частный случай общего УС ВТЦ (3), с вполне конкретным соотношением между параметрами ($\chi = 2, \gamma = 2$), определяемыми проявлением сил

притяжения и отталкивания ТЦ, образующих систему, на доступный для центров объем.

8. Заключение

Многие малопараметрические УС, считающиеся эмпирическими модификациями УС Ван-дер-Ваальса, как и само УС Ван-дер-Ваальса, до сих пор широко применяются в научных и инженерных исследованиях. К этим УС имеется множество вопросов, ответы на которые не могут быть получены при стандартном к ним подходе. Новый взгляд на старую проблему и проведенные нами исследования дают основания включить эти УС в рамки разрабатываемой модели взаимодействующих точечных центров и после переформулирования рассматривать их как физически обоснованные УС, отличие которых между собой (как моделей свойств веществ) определено отличием в проявлении действующих между модельными объектами сил притяжения и отталкивания. Именно на эту проблему моделирования молекулярного уровня (молекул и их взаимодействий) должно быть обращено сейчас внимание, поскольку следующим шагом, ведущим к улучшению качества описания термических свойств веществ, должен стать переход от примитивной модели ТЦ к более реалистичной модели молекулы. Имеются основания полагать, что в этой работе свое место займет следующая группа малопараметрических УС ВДВ-типа (с числом параметров более трех).

Работа поддержана РФФИ (проект № 09-08-96521-р_юг_а).

Библиографический список:

1. **Usdin, E.** One-parameter family of equations of state / E. Usdin, I.C. McAuliffe // Chemical Engineering Science. – 1976. – V. 31. – № 11. – P. 1077-1084.
2. **Fuller, G.** A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state / G.G. Fuller // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1976. – V. 15. – P. 254-257.
3. **Adashi, Y.** Three-parameter Equations of State / Y. Adashi, B.C.-Y. Lu, H. Sugie // Fluid Phase Equilibria. – 1983. – V. 13. – P. 133-142.
4. **Каплун, А.Б.** Простое уравнение состояния жидкости и газа типа уравнения Ван-дер-Ваальса / А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 12. – С. 2135-2141.
5. **Петрик, Г.Г.** О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1. Модель взаимодействующих точечных центров / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2009. – № 1. – С. 43-59.
6. **Петрик, Г.Г.** 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.

7. **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.
8. **Петрик, Г.Г.** О некоторых возможностях простой молекулярной модели на термодинамическом уровне / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2009. – Вып.1. – С. 90-96.
9. **Петрик, Г.Г.** Об однопараметрическом семействе уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – Вып. 2. – С. 112-118.
10. **Петрик, Г.Г.** О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 181-187.
11. **Prausnitz, J.M.** Equation of State from van der Waals Theory: the Legacy of Otto Redlich / J.M. Prausnitz // Fluid Phase Equilibria. – 1985. – V. 24. – P. 63-76.
12. **Smirnov, B.M.** Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems / B.M. Smirnov. – М.: Joint Institute for High Temperatures RAS, 2001. – 330 p.
13. **Wong, J.O.** Comments concerning a simple equation of state of the van der Waals form / J.O. Wong, J.M. Prausnitz // Chemical Engineering Communications. – 1985. – V. 37. – № 1-6. – P. 41-53.
14. **Ishikawa, T.** A Cubic Perturbed, Hard Sphere Equation of State for Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Calculations / T. Ishikawa, W. Chung, B. Lu // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1980. – V. 26. – № 3. – P. 372-378.

УДК 539.213.2

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
ИНТЕРФЕЙСНЫХ СТРУКТУР СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ
СОСТАВА 3D Me/C**

В.А. Полухин, Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова, А.Е. Галашев
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
kurbellya@mail.ru

Аннотация: В статье представлены молекулярно-динамические (МД) исследования по выявлению особенностей термоактивированных структурно-фазовых изменений при контакте кристаллических плоскостей переходных металлов со слоями углерода в композитах 3d Me/C и их послеоперационной релаксации от кольцевых (ринг-) кластеров к стабильным узлам интерфейсных суперрешеток с последующей классификацией в соотношениях ближнего и дальнего упорядочений.

Ключевые слова: Молекулярно-динамическое моделирование, термоактивирование, интерфейс, композит, структурно-фазовые изменения, наноструктуры.

Повышенный интерес исследователей в настоящее время сфокусирован на материалах, получаемых методами газовой металлургии. К их числу относятся и металлоуглеродные наномодифицированные композиты из дисперсно-кластерной графеновой (*G*) плоскости, контактирующей с кристаллическими гранями переходных металлов (*TMe*) [1]. Для проведения МД-исследований нами адаптированы версии потенциалов Саттона-Чена взаимодействия *Ni-Ni* и *Ir-Ir* (теории внедренного атома Финниса-Синклера) и модели сильной связи Клери-Розато – для *Pd-Pd*. Разноименные взаимодействия *Me-C* параметризованы на основе экспоненциальных функций Морзе, численные данные получены квантовомеханическими расчетами. При условии преодоления пока еще имеющих техническую трудностей дальнейшего увеличения площади образцов для их последующей «кройки» на функциональные элементы электроники получение графена, как двумерного материала из одноатомного слоя со свойствами квантовой ямы и нулевой запрещенной зоной, несомненно, представляет прикладной интерес. Исследования выполнялись поэтапно с решением ряда конкретных задач, связанных с процессами фазово-структурных изменений (от изомеризации до плавления) и кооперативной динамики атомов в формируемых гетероструктурных системах. В соответствии с формализмом теории коррелятивных функций проведены сравнительные оценки коэффициентов самодиффузии в моделируемых зонах контакта переходный металл – углерод в интервале температур от 300K до $1/3 T_m$ для объемных систем (T_m – температура плавления). Установлена роль

динамики атомов приповерхностных слоев в зоне контакта переходный металл – углерод, а также, с учетом ограничения по длине волн при существенном снижении диффузионных низкоэнергетических мод с разогревом гетероструктурного композита, проведен анализ фононного спектра (ринг-) кластеров. В зоне контакта поверхностей композита нами определены характерные средне-статистические интервалы температур изомеризаций и разрушений регулярных координаций, начиная с момента начала процесса термоактивирования до завершения стадии формирования суперрешетки с квазиравновесной муаровой структурой переходного слоя, а также проведена классификация фазово-структурных изменений с учетом их динамического характера в зависимости от скоростей в режимах «нагрев - охлаждение - затвердевание».

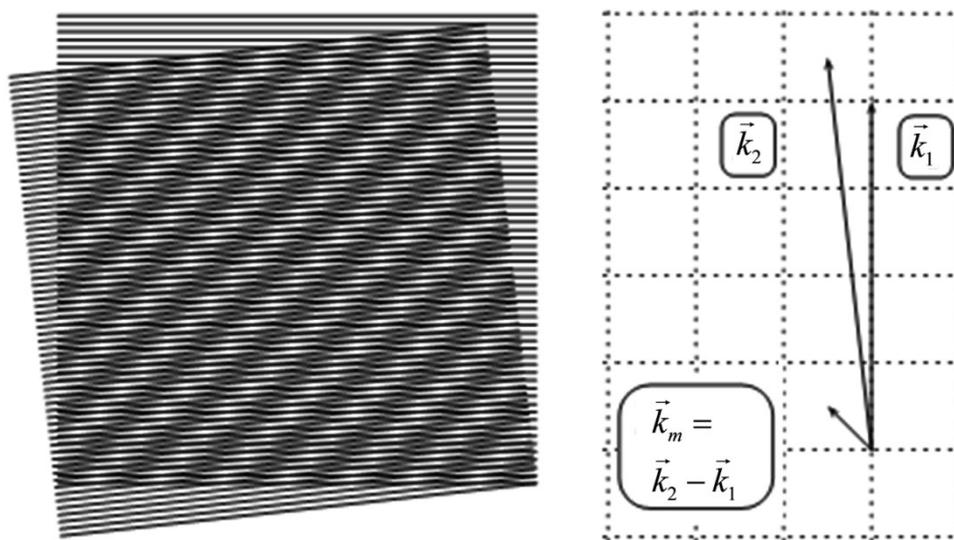


Рис. 1. Формирование муаровой гетероструктуры Me/G с волновым вектором $k_m = k_2 - k_1$ как суперпозиции двух параметрических несоразмерных решеток с векторами k_2 и k_1 , соответственно, графенового моноатомного слоя k_2 и волнового вектора k_1 металлической (111) плоскости-субстрата Me – подобно Ni, Cu, Pt, Pd, Ir или плоскости (001) для Co, Ru с ГПУ структурой

Как следует из результатов МД-моделирования термической эволюции кластеров Ni , осажденных на графеновой/алмазной подложке, наиболее энергетически устойчивой оказалась не икосаэдрическая (Ih) структура, как у изолированных кластеров, а структура ГЦК. При этом с увеличением разогрева усиливалось влияние подложки с появлением ненулевых значений тангенциальной диффузии из-за адсорбирования отдельных атомов кластера поверхностью подложки, вызывая в зонах контакта сильные искажения координаций атомов, приводящих к эффекту «личинга». Так, атомы кластеров $Pd_{309-561}$ и $Ni_{309-561}$, размещенные на G

подложках уже при температурах 370–420K, взаимодействуя с углеродом, формируют в зоне контакта (111)-грань/ G из атомов углерода шестиугольники с одинарными и двойными изогнутыми sp^2 и sp^3 связями (ринг-) кластеры. Сближение атомов Me и G вызвано их усиливающимся притяжением благодаря перекрыванию орбиталей d_z Ni и π атомов углерода подложки G . Кроме того, в гетероструктуре позиционирован Ферми уровень вблизи пересечения графеновых π и π^* связей. Из анализа зафиксированного сдвига зарядовой плотности между орбиталями G и таковой электронов в Me также следует, что возмущение π и π^* орбиталей G в интерфейсе гетероструктур (111) $Ni, Co, Fe / G$ является более явным, чем для гетероструктуры Cu / G . При этом наиболее соразмерным по координационным параметрам оказались гетероструктуры в случае Co для плоскости (001) и Ni плоскости (111).

Существенная несоразмерность в координациях субстрата и графена приводит к появлению муаровых суперструктур (или суперрешеток), формируемых из кластерных рядов обычно при суперпозиции двух параметрических несоразмерных решеток, отчасти подобным положению волн разной длины на языке волновых векторов. Как показано на рис. 1, ячейки таковых структур формируются иногда из нескольких тысяч атомов контактирующих плоскостей графена и поверхности металла.

Волновой вектор k_m муаровой суперструктуры представляет собой разность векторов k_2 и k_1 , соответственно графенового слоя k_2 и волнового вектора k_1 металлической плоскости-субстрата Me с плоскостями (111) подобно Ni, Cu, Pt, Pd, Ir или (001) как для Co, Ru . В многоатомных ячейках суперструктур как бы совмещены разнохарактерные координационные мотивы плоскости графена и контактирующей с ней локальных координаций металлических плоскостей (111), (001) и др. Именно сильным парным взаимодействием открытых d_z и π_z орбиталей металла и графена при образовании гетероструктуры G / Ni объясняется высокая прочность связи G / Ni по сравнению с гетероструктурами G / Cu или G / Ir . Пассивация поверхности Ni монослойным G с одной стороны предотвращает нежелательные взаимодействия спин-поляризованных электронов металла с адсорбентами и кислородом, а с другой, формируемая при контакте G и Me гетероструктура интерфейса обладает уникальными электронными характеристиками, востребованными для применения в оптоэлектронике. Необычные электронные характеристики зонной структуры G отражают симметрию решетки, образованной межатомным слоем. Как у типичных полуметаллов, в ней отсутствует запрещенная зона (она нулевая), т.е. для электронных состояний значения энергий – положительные, а для

дырочных – отрицательные. Вблизи шести точек касания Дирака зависимость энергетического спектра от волнового вектора может иметь линейный характер. В материалах Me/G с муаровой гетероструктурой интерфейса (структура полуметалла) при отсутствии запрещенной зоны возможно с помощью внешнего электрического поля эффективно контролировать плотность зарядоносителей в зоне проводимости до $10^{13}/\text{см}^2$ со значением подвижности $2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{фс})$. Так, при положительном заряженном поле мы увеличиваем концентрацию свободных электронов, а при отрицательном, соответственно, дырок. Ансамбли металлических кластеров на графеновых стопках, это с одной стороны - функциональные кластеры, а с другой – гетероструктурные материалы с гибридными интерфейсными состояниями, как результат взаимодействия контактов поверхностей Me и G . Именно такие функциональные гетероструктуры (свитчеры, транзисторы и т.д.) формируются при суперпозиции несоизмеримых по периоду монослоя решеток ГПУ графена и поверхности (111) переходного металла. При высокотемпературном осаждении металлических паров на графеновые подложки возможно формирование кольцевых структур из двумерных поверхностных кластеров с образованием карбидных связей. Плотные упаковки кольцевой координации (ринг-кластеры) образуют двумерные решетки. Возникающие при контакте графена с металлической подложкой связи слабее ковалентных, но прочнее ван-дер-ваальсовых. Наиболее сильные связи с графеном формируют металлы VIII группы (Fe, Co, Ni) и Pd , стабилизируя его планарную структуру даже при нагреве, а Au, Cu, Ir, Al, Ar, Pt являются слабо взаимодействующими, что не препятствует переформатированию части sp^2 координаций в sp^3 , вызывая появление не только дефектов гофрирования на планарных плоскостях графена, но и кластерных образований с алмазоподобными координациями (ринг-)кластеров из адатомов графена и атомов прилегающей поверхности (111) металла. Поскольку Me -субстрат всегда гораздо толще монослойного G , естественно, что у синтезированного интерфейс-композиата решетки близки к таковым Me -субстрата. Однако, на примере Ni -субстрата показано, что в интерфейсных координациях даже при незначительных расхождениях в параметрах решеток возникает до 2% деформированных искажений. Для сравнения, у Cu -субстратов параметр решетки 0,361 нм, что слегка выше Ni -субстрата (0,352 нм) и это вызывает в интерфейсных координациях 4,6% дисторсии связей. Интерфейсные гетероструктуры при взаимодействии атомов монослойного G образуют с атомами Me в четырех прилегающих слоях три возможных типа координационных упаковок в виде (ринг-) кластеров: с координациями из 3-6 атомов G ,

покрывающих атомы Me из первого и третьего прилегающих слоев (вершина ГЦК) – наиболее устойчивые, с координациями первого и второго (вершина ГПУ) и с координациями второго и третьего атомов Me (ГПУ/ГЦК). Экспериментально показано, что наивысшей стабильностью обладают муаровые суперрешетки Ir/G [1].

В процесса осаждения на поверхность (111) ГЦК кристалла нанокластеров Me (Ni, Pd, Ag), в результате релаксации формирование разнообразных структур следует принципу минимизации энергий упаковки, включая и воздействие подложки [2-4]. При МД-моделировании термической эволюции нами выявлен существенный рост температур начала всех стадий плавления изолированных и позиционированных на подложках кластеров: изомеризации, разрушения фасеточной структуры, квазиплавления, исчезновения оболочечной структуры с противоположно направленными моментами количества движения по слоям. Образующиеся координации не всегда соответствовали таковым изолированных кластеров с максимально возможной плотностью связей, а свойства формируемой гетероструктуры интерфейса в композитах определялись степенью гибридизации π -состояний подложки с электронными состояниями d_z переходных металлов и характера его зонной структуры. Так, электронная структура G сильно меняется под влиянием электронных состояний поверхностей (111) ГЦК и (001) ГПУ решеток металлов. Атомы кластеров $Pd_{309-561}$ и $Ni_{309-561}$, размещенных на графеновых подложках уже при температуре 370–420K в зоне интерфейса формировали из атомов углерода шестиугольники с одинарными и двойными изогнутыми связями sp^2 и sp^3 (ринг-)кластеры, что вызвано их усиливающимся притяжением благодаря перекрытию орбиталей d_z Me и π атомов углерода G подложки, а также уровень Ферми в гетероструктуре позиционирован вблизи пересечения графеновых π и π^* связей. Существенная несоразмерность в координациях субстрата и графена приводит к появлению муаровых суперструктур, формируемых из кластерных рядов обычно при суперпозиции двух параметрических несоразмерных решеток, отчасти подобных друг другу при наложении волн разной длины в терминах волновых векторов. Ячейки таковых структур формируются иногда из нескольких тысяч атомов контактирующих плоскостей композита, как было показано на рис. 1. Таким образом, в многоатомных ячейках суперструктур как бы совмещены разнохарактерные координационные мотивы графенового слоя и контактирующих с ним локальных координаций металлических плоскостей. На кривой зависимости потенциальной энергии от температурной эволюции гетероструктурного слоя G/Me (см. рис. 2) в конфигурациях ГПУ/ГЦК при

отсутствии перекрытия атомов углерода и атомов металла в первом слое не выявлено наличие плеча. Это взаимодействие соответствует перекрытию атомов углерода с атомами металла первого слоя на расстоянии 0,224 нм. Наиболее адекватное объяснение этому представляется в характере модификации орбиталей π и π^* графита под влиянием электронных состояний. Для интерфейса $Ni(111)/G$ она составила $\sigma_s \sim 18,7$ ГПа, для $Cu(111)/G$ $\sigma_s \sim 2,92$ ГПа. Разницу в модулях можно объяснить тем, что гетероструктуры триады металла с графеном помимо зарядового транспорта в интерфейсе имеет место формирование орбитальных пар p_z слоя G и орбиталей d_z Me . Так что потенциальная функция Морзе, параметризованная на основе квантовомеханических расчетов в теории функционала плотности является более предпочтительной с физической точки зрения, чем формализм Ван-дер-Ваальса на основе потенциала Леннарда-Джонса. Эпитаксиальные кластеры Fe и Au соответствующих гетероструктур Fe/G и Au/G не обладают идеальной полиэдрической геометрией кластеров ряда Цини и представлены полусферическими упаковками высотой 0,23 нм и 0,15 нм соответственно, что является следствием недостаточно высокой когезионной энергии в интерфейсной зоне для процесса регибридизации.

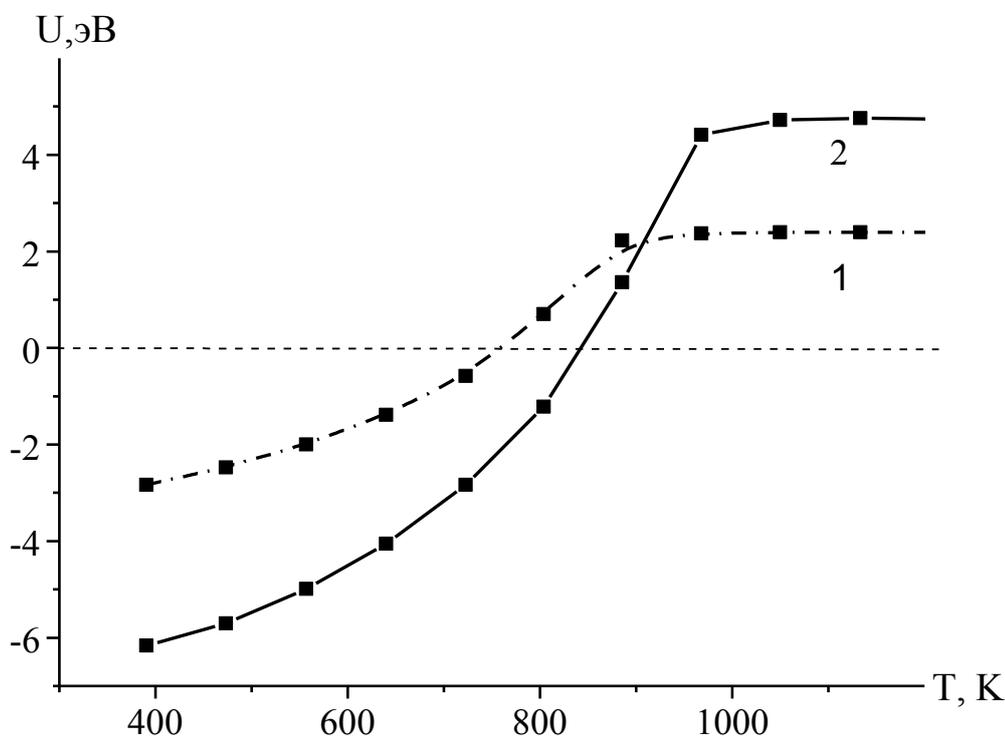


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии нанокластеров Pd_{361} . (а) Нагрев изолированного кластера кривая (1) и размещенного на графеновой подложке кривая (2)

Проведенными МД-исследованиями выявлено влияние графеновой подложки при термоактивировании нанокompозита Pd/G на особенности структуры и свойства дистанционно размещенных на ней кластеров Pd с различной структурой случайных упаковок Ih и ГЦК. С повышением температуры наиболее заметное изменение в прилегающих к подложке координациях атомов Pd отмечено для кластера ГЦК. Диффундирующие атомы Pd при взаимодействии с атомами G образовали новые двумерные кольцевые структуры (ринг-кластеры), состоящие из размещенных звездообразно по кольцу 6-ти атомов углерода вокруг единичных атомов Pd и внедрившихся в плоскость G . В случае термически устойчивых Ih -координаций кластеров Pd_{13} миграция атомов Pd была менее интенсивна и в контактирующих координациях Pd выявлено лишь незначительное удлинение в межатомных связях. Наименее устойчивым к повышению температуры оказались кластеры со случайной упаковкой атомов. Их начальные координации под действием атомов углерода разрушились, образовав при температуре 3900K преимущественно разноименные связи $Pd-C$. На особенности взаимодействия кластеров Pd с подложкой указывают и кинетические коэффициенты D_{xy} и D_z . С началом нагрева уже при слабом взаимодействии атомов Pd и G в контактной зоне может происходить взаимная перестройка координаций атомов Me с образованием гофрированной интерфейсной субструктуры (муаре). На кривых удельной теплоемкости $C_v(T)$ при нагреве в увеличивающейся зоне контакта на кластере G при регибридизации связей sp^2 в sp^3 обнаружено появление дополнительной муаровой структуры. С образованием тетраэдрических координаций sp^3 и включением в них атомов металла формируется контактная алмазоподобная структура, локальные координации которой могут быть представлены как кольцевые (ринг-)кластеры углерода, центрированные на ГПУ- или триангулярных узлах (с тройками атомов углерода вокруг атомов субстрата).

Таким образом, в ходе проведенных МД-исследований показано, что наноразмерные эффекты в кластерах, как малых объектах с сильными флуктуациями плотности и непрерывным перераспределением кинетической и потенциальных энергий, начинают проявляться еще до начала процесса плавления, как структурно-изомеральные переходы с непрерывной взаимотрансформацией координаций (изомеризация с потерей структурной стабильности, инициированной изомеральной трансформацией ГЦК- кубоктаэдров в Ih). Многократное превышение (в 5–6 раз) коэффициентов теплопроводности формируемого интерфейса и по сравнению с коэффициентами теплопроводности Me закрепленных кластеров, что повышает эффективность теплоотвода в системе Me/G и

способствует поддержанию необходимых температурных режимов при эксплуатации созданных на их основе устройств. Согласно классификации по геометрическим признакам в формируемой гетероструктуре интерфейсной зоны установлен среднестатистический масштаб изменений локальных структур двумерных кластеров и проведен анализ изменяющихся координаций, обусловленных распадом исходных при изомеризации и плавлении интерфейсных кластерных конфигураций с формированием новых взаимно конкурирующих (с выявлением механизма реализации «бифуркации» от регулярной и когерентной локальной структуры к разупорядоченной). На температурных кривых нагрева в протяженных структурах регулярных кластеров вплоть до их разрушения определены участки перегибов и изгибов, свидетельствующие о происходящих в них перестройках, а также проведена оценка активационных энергий фазово-структурных трансформаций, проявляющихся (с учетом квадратичного отклонения длин векторов во фракциях при симплицальном их разбиении на регулярные координации из треугольников) в соотношениях координационных фракций $TMe-TMe, TMe-C, C-C$. При этом отмечено, что модификация в интерфейсе Ni/G $d = 0,35$ нм, оптимальным для этой модели значениям межплоскостных расстояний функциональной формы Леннарда-Джонса с учетом нелокальных корреляций, в рамках концепции сил Ван-дер-Ваальса приводит к обратному результату. Потенциальная функция Морзе, параметризованная на основе функционала плотности по аналитическим оценкам, оптимальным для этой модели значениям межплоскостных расстояний с физической точки зрения является более предпочтительной, чем формализм Ван-дер-Ваальса на основе потенциала Леннарда-Джонса (в том числе с учетом нелокальных корреляций).

Под влиянием нагрева уже при слабом взаимодействии атомов Me и G в контактной зоне в результате регидризации связей sp^2 в sp^3 может происходить взаимная перестройка координаций атомов Me с образованием гофрированной интерфейсной субструктуры (муаре), как суперпозиции двух поверхностных слоев Me и G с несоразмерными параметрами. С образованием тетраэдрических координаций sp^3 и включением в них атомов металла формируется контактная алмазоподобная структура, локальные координации которой могут быть представлены как кольцевые (ринг-)кластеры углерода, центрированные на ГПУ- или треугольных ГЦК-узлах (с тройками атомов углерода вокруг атомов субстрата). Подобные конфигурации идентифицированы как области ГЦК и ГПУ интерфейсных координаций. В результате диффузионного движения атомов поверхностной оболочки при флюидизации, инициированного термоактивированием в температурных

интервалах всех стадий предплавления, сохраняются контуры фасеточной морфологии кластера, размываясь постепенно, а сосуществование флюидизированных и центральных твердоподобных оболочек сильно коррелирует не только с заданной температурой и числом атомов в нанокластере, но напрямую зависит от характера межатомных взаимодействий атомов кластера и подложки, а также от геометрии самой контактирующей грани.

Библиографический список:

1. **Полухин, В.А.** Влияние характера межатомных связей кластер (Ni, Pd) / графен на терморазмерные эффекты и структурно-изомеральные переходы / В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова, А.Е. Галашев // Расплавы. – 2012. – № 3. – С. 15-29.
2. **Полухин, В.А.** Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 463 с.
3. **Xu, Z.** Interface structure and mechanics between grapheme and metals substrates: a first-principles study / Z. Xu, M.J. Buehler // Journal of Physics: Condensed Mater. – 2010.- V. 22. – № 48. – P. 485301-1-485301-5.
4. **Iwasaki, T.** Molecular dynamics study of adhesion strength and diffusion at interfaces between interconnect materials and underlay materials / T. Iwasaki // Computer Mechanics. – 2000. – V. 25. – № 1. – P. 78-86.

УДК 538.975

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов
Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35
samsonoff@inbox.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: Проведены расчеты размерной зависимости температур плавления свободной пленки и пленки на твердой подложке на основе полученных ранее соотношений. Сделан вывод о том, что наиболее заметным должен быть размерный эффект плавления пленок, представленных веществами, характеризующимися аномалией плотности, что согласуется с экспериментальными данными для пленок висмута.

Ключевые слова: размерная зависимость, температура плавления, тонкие пленки.

В наших предыдущих работах [1-6] рассматривались термодинамические подходы к проблеме размерной зависимости температуры плавления наночастиц. Данная работа посвящена гораздо более сложной проблеме, связанной с рассмотрением размерного эффекта плавления пленок на твердых поверхностях. Практическая значимость исследований в этой области обуславливаются необходимостью адекватного определения рабочего температурного интервала функционирования активных и пассивных элементов микро- и наноэлектроники.

Изменение температуры фазового перехода для свободной пленки толщиной h и пленки на подложке можно рассчитать по формулам [7]:

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2(\sigma_s - \sigma_l)}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{\sigma_s + \sigma_{ss'} - \sigma_l - \sigma_{ls'}}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h}, \quad (2)$$

где $\rho_l^{(\infty)}$ – плотность числа частиц в жидкой фазы, $\lambda_m^{(\infty)}, T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая удельная теплота плавления и макроскопическая температура плавления соответственно, σ_s, σ_l – поверхностное натяжение подложки и расплава соответственно, $\sigma_{ss'}$ – межфазное натяжение на границе между кристаллической области пленки и подложкой, $\sigma_{ls'}$ – межфазное натяжение на границе между расплавом и подложкой, $\Delta T = T_m^{(\infty)} - T_m$. Формула (1) для температуры плавления свободной пленки совпадает с соотношением, опубликованным в монографии [8].

К сожалению, величины $\sigma_{ss'}$ и $\sigma_{ls'}$, фигурирующие в правой части соотношения (2), как правило, не известны. Соответственно надежная

проверка этой формулы затруднительна. Учитывая это, в [7] при учете вклада подложки в величину ΔT за основу было взято выражение (1) и введена поправка, учитывающая силовое поле твердой поверхности через ее одночастичный потенциал $\varphi(z)$, определяемый как энергия атома пленки, находящегося на расстоянии z от подложки.

Таким образом, при переходе от случая свободной пленки к пленке на подложке к правой части соотношения (1) необходимо добавить разность энергий взаимодействия между пленкой и подложкой в твердом и жидком состояниях:

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h} \left[2(\sigma_s - \sigma_l) + (\rho_s^{(\infty)} - \rho_l^{(\infty)}) \int_a^h \varphi(z) dz \right]. \quad (3)$$

Здесь a – эффективный диаметр атома пленки, $\rho_s^{(\infty)}$ – плотность числа частиц в твердой фазе.

К сожалению, прямые оценки одночастичного потенциала возможны только для простейших модельных систем, например для леннард-джонсовских систем, а также систем, в которых и подложка и пленка представлены металлами или полупроводниками, не взаимодействующими химическими и не растворяющимися друг в друге. В связи с этим, целесообразно выразить вклад подложки через разность работ адгезии пленки в жидком W_l и в твердом W_s состояниях:

$$(\rho_s^{(\infty)} - \rho_l^{(\infty)}) \int_a^{\infty} \varphi(z) dz = W_l - W_s \approx W_l \left(1 - \frac{\rho_s^{(\infty)}}{\rho_l^{(\infty)}} \right). \quad (4)$$

Работа адгезии жидкой пленки будет равна адгезии жидкости на данной подложке, при этом она связана с равновесным краевым углом смачивания θ_e уравнением Дюпре $\cos \theta_e = 2W_a/W_c = W_a/\sigma_l$, где $W_c = 2\sigma_l$ – работа когезии. С учетом вышеизложенного, соотношение (4) переписывается в виде

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)} \lambda_m^{(\infty)} h} \left[2(\sigma_s - \sigma_l) + \sigma_l \cos \theta_e \left(1 - \frac{\rho_s^{(\infty)}}{\rho_l^{(\infty)}} \right) \right]. \quad (5)$$

Естественно, что формула (5) также предсказывает уменьшение величины ΔT при $\rho_s^{(\infty)} > \rho_l^{(\infty)}$ и увеличение указанной величины для пленок, представленных аномальными веществами $\rho_s^{(\infty)} < \rho_l^{(\infty)}$. Следует также отметить, что зависимость (5) указывает на наличие взаимосвязи между размерной зависимостью температуры плавления и условиями смачивания подложки расплавом, отвечающим веществу пленки.

На рис. 1 представлены размерные зависимости температуры плавления меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая), рассчитанные на основе приближения (5), для двух случаев: 1) на твердой подложке, представленной тем же металлом, 2) на углеродной подложке. Экспериментальные данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения физических величин для меди и олова, используемые при расчетах по формуле (5)

Вещество	$T_m^{(\infty)}, K$	$\rho_s^{(\infty)} \cdot 10^{-5}$	$\rho_l^{(\infty)} \cdot 10^{-5}$	$\lambda_m^{(\infty)}, Дж/моль^{-1}$	$\theta_e^{Me-Me}, град$
		моль·м ⁻³			
<i>Cu</i>	1358 [9]	1,320 [9]	1,250 [9]	13050 [9]	16
<i>Sn</i>	505 [10]	0,605 [10]	0,588 [10]	7080 [10]	15
<i>C</i>	-	1,915 [10]	-	-	-
Вещество	$a, 10^{-10} м$	σ_s	σ_l	$\sigma_{sl}, Дж/м^{-2}$	$\theta_e^{Me-C}, град$
		Дж·м ⁻²			
<i>Cu</i>	2,335	1,720 [10]	1,354 [10]	0,217 [13]	140 [15]
<i>Sn</i>	3,160	0,673 [11]	0,544 [11]	0,084 [14]	153 [16]
<i>C</i>		0,150 [12]	-	-	-

Оценка угла смачивания на границе металл - собственный расплав θ_e^{Me-Me} была произведена на основе уравнения Юнга с учетом вклада автоадсорбции $\Delta\sigma_{sa}$:

$$\cos \theta_e = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl} + \Delta\sigma_{sa}}{\sigma_l}, \quad (6)$$

где σ_{sl} – межфазное натяжение на границе металл - собственный расплав. Значения вклада автоадсорбции взяты из работы [17] и составляет для меди и олова $\Delta\sigma_{sa} = 0,203 Дж/м^2$, $\Delta\sigma_{sa} = 0,064 Дж/м^2$ соответственно.

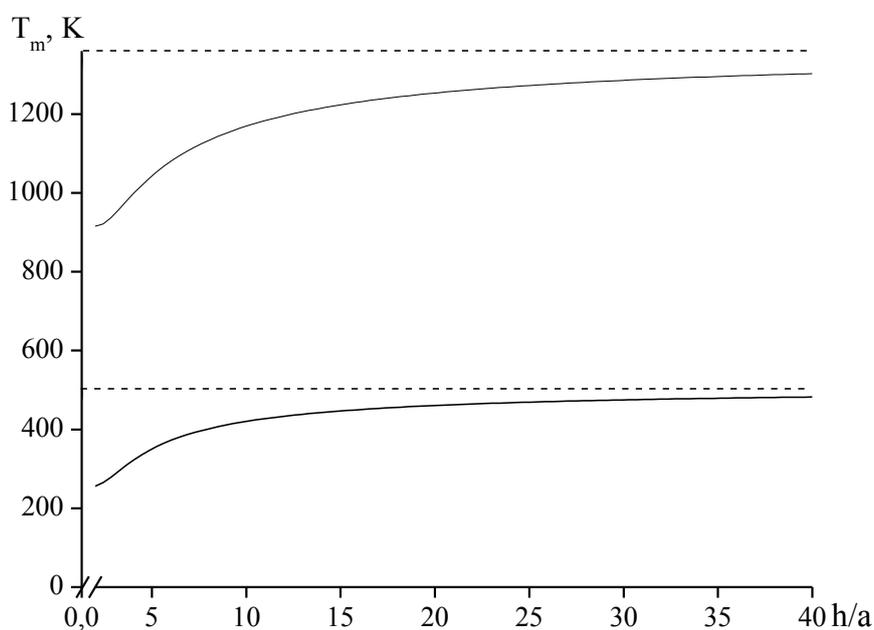


Рис. 1. Размерные зависимости температуры плавления меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) на границе с собственным расплавом с учетом наличия скин-слоя олова в $\delta = 1$ нм (пунктир обозначает соответствующее экспериментальное макроскопическое значение температуры плавления)

Отметим, что вид размерных зависимостей температуры плавления для меди и олова на углеродной подложке существенно различается (см. рис. 2). По-видимому, эффект увеличения температуры плавления меди на углеродной подложке при уменьшении толщины пленки прежде всего связан с существенной разницей между значениями поверхностного натяжения меди и углерода (см. Таблицу 1). В дальнейшем необходимо будет проанализировать имеющиеся экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления для подобного рода систем.

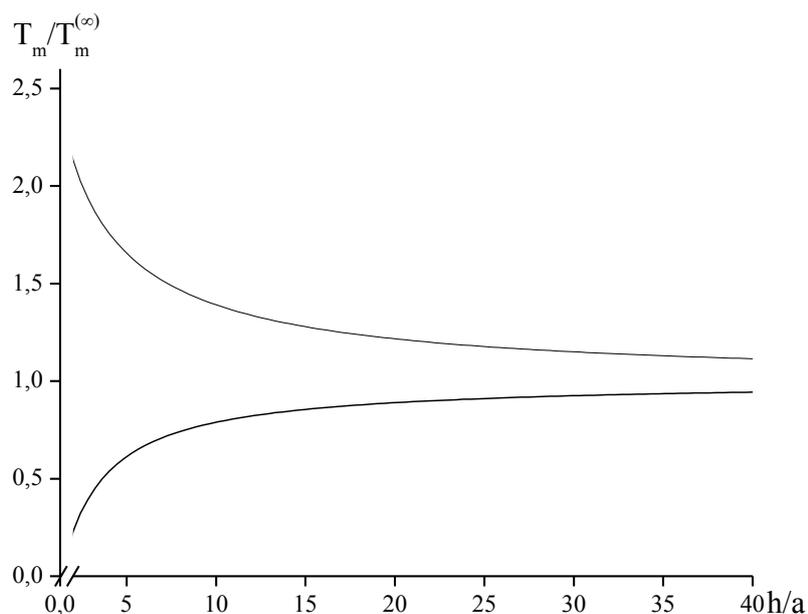


Рис. 2. Размерные зависимости температуры плавления меди и олова на углеродной подложке

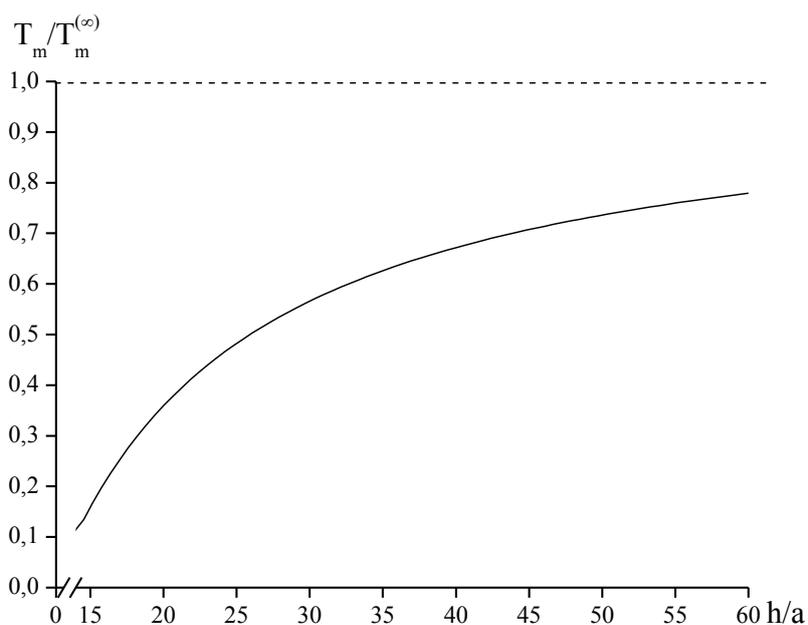


Рис. 3. Размерная зависимость температуры плавления в системе олово-медь

Особый интерес представляет рассмотрение случая контакта расплава легкоплавкого металла (на примере олова) с твердым тугоплавким металлом (медь). Нами была получена соответствующая размерная зависимость температуры плавления (см. рис. 3). Экспериментальные данные по значению контактного угла смачивания на границе олово-медь взяты из работы [18]: $\theta_e^{Sn-Cu} = 31$ град.

Заметим, что для корректного определения размерной зависимости температуры плавления пленок, используя соотношение (5) необходимо учитывать, соответствующие размерные эффекты для поверхностного натяжения подложки и расплава (подробный анализ данной проблемы приведен в частности в наших работах [19-26]), а также для удельной теплоты плавления. Размерной зависимостью ρ_l в данном случае мы пренебрегаем (см. например [27,28]). В расчетах, приведенных на рис. 1-3 описанные выше размерные эффекты учтены. К сожалению, современные экспериментальные данные по размерному эффекту плавления пленок является весьма скудными, что затрудняет проверку выдвинутых в данной работе гипотез, в частности гипотеза о том, что средняя плотность пленки в твердом состоянии обычно должна быть ниже, чем плотность соответствующей жидкой пленки.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и грантов РФФИ (проекты № 12-03-31593, № 11-02-58003 p_сибирь_a).

Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // Расплавы. – 2005. – № 2. – С. 71-79.
2. **Самсонов, В.М.** Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – №7. – С. 1203-1207.
3. **Samsonov, V.M.** Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // Central European Journal of Physics. – 2004. – № 1. – P. 1-14.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н. Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1448-1450.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
6. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов,

- А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №5. – С. 109-112.
7. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, М.В. Самсонов // Одиннадцатый международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-11)»: Труды симпозиума. Т. 2, Ростов-на-Дону – пос. Лоо (10-15 сентября 2008), Т. 2. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. – С.153-156.
8. **Гладких, Н.Т.** Понижение температуры плавления тонких пленок висмута на различных подложках / Н.Т. Гладких, Р.И. Зайчик, В.П. Лебедев, Л.С. Палатник, В.И. Хоткевич. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. – М.: Наука, 1969. – С. 222.
9. **Kai, H.Y.** Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization: PhD Thesis / H.Y. Kai, – Netherlands. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.
10. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
11. **Миссол, В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М.: Metallurgia, 1978. – 235 с.
12. **Гладких, Н.Т.** Размерный эффект при смачивании островковыми конденсатами металлов свободных углеродных пленок / Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, С.В. Дукаров. В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка, 1987. – № 19. – С. 36-42.
13. **Дигилов, Р.М.** Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии / Р.М. Дигилов, С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – Вып. 5. – Р. 979-982.
14. **Mondolfo, L.F.** Interfacial energies in low melting point metals / L.F. Mondolfo, N.L. Parisi, G.J. Kardys // Material Science and Engineering. – 1984-1985. – V. 68. – № 2. – P. 249-266.
15. **Костиков, В.И.** Гидродинамика пористых графитов / В.И. Костиков, Г.В. Белов. – М.: Metallurgia, 1988. – 208 с.
16. **Гладких, Н.Т.** Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь; под ред. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – С. 98.
17. **Яковлев, В.М.** Об учете вклада автоадсорбции при оценках межфазной энергии в системе твердый металл – собственный расплав / В.М. Яковлев, А.И. Крестелев // Письма в журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – № 5. – С. 81-83.
18. **Дохов, М.П.** О межфазной энергии твердое тело-расплав разнородных металлов / М.П. Дохов // Письма в журнал технической физики. – 1996. – Т. 22. – №. 12. – С. 25-28.
19. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 14.10.2003 / Николай Юрьевич Сдобняков. – Тверь: ТвГУ, 2003. – 217 с.
20. **Самсонов, В.М.** О поверхностном натяжении малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 10. – С.267-271.
21. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76 – № 11. – P. 1872-1876.
22. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений /

- Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 90-94.
23. **Samsonov, V.M.** Surface Tension in Small Droplets and Nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-161.
24. **Самсонов, В.М.** О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 211-213.
25. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость термодинамических характеристик нанокнопель / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 156-160.
26. **Сдобняков, Н.Ю.** О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж: Изд-во ВГУ. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.
27. **Алымов, М.И.** Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц / М.И. Алымов, М.Х. Шорохов // Металлы. – 1999. – № 2. – С. 29-31.
28. **Алымов, М.И.** Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, К.Н. Агафонов и др. // Металлы. – 2009. – № 3. – С. 95-98.

УДК 536.77:532.11

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ ОТ ФОРМЫ МАНЖЕТЫ ЖИДКОСТИ МЕЖДУ ДВУМЯ СФЕРИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов, А.Н. Базулев
Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый переулок, 35
nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: На основе термодинамической теории возмущений проведены расчеты избыточной свободной энергии и расклинивающего давления манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами с учетом различных приближений для описания формы манжеты. Проанализирована стабильность манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

Ключевые слова: манжета, избыточная свободная энергия, расклинивающее давление.

В природе и технике широко распространены системы, в которых дисперсные твердые частицы или газовые пузыри соединены прослойками (манжетами) жидкости. Прилипая к частицам, жидкость искривляет мениск и, в зависимости от условий смачивания, стягивает или расталкивает их. Эти капиллярные силы существенно влияют на протекание многих технологических процессов и в значительной мере определяют качество готовой продукции (жидкофазное спекание порошков в металлокерамике и силикатной технологии, сцепление частиц между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий) [1]. В рамках термодинамической теории возмущений на основе определения равновесной формы манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими наночастицами исследована избыточная свободная энергия такой наносистемы с использованием следующего соотношения [2,3]:

$$\Psi = \Psi_c + U_{34}^{(ss)}(R, l) = 2U_{13}^{(ls)}(R, l, l_1) - \frac{1}{2}U_{12}^{(ll)}(r, l, l_1) - U_{13}^{(ll)}(R, l, l_1) + U_{34}^{(ss)}(R, l), \quad (1)$$

где фаза 1 – жидкая манжета, фаза 2 – внешняя по отношению к системе среда, фазы 3, 4 – твердые сферические частицы (см. рис. 1). Здесь Ψ_c – избыточная свободная энергия манжеты, $U_{34}^{(ss)}(R, l)$ – вклад в избыточную свободную энергию за счет взаимодействия твердых сферических наночастиц.

В наших расчетах потенциал взаимодействия твердой фазы (алюминий) задавался в форме потенциала Шиффа [4], в то время как взаимодействия в пленке декана задавалась потенциалом Леннард-Джонса. Методика определения параметров потенциала Леннард-Джонса подробно изложена в [5].

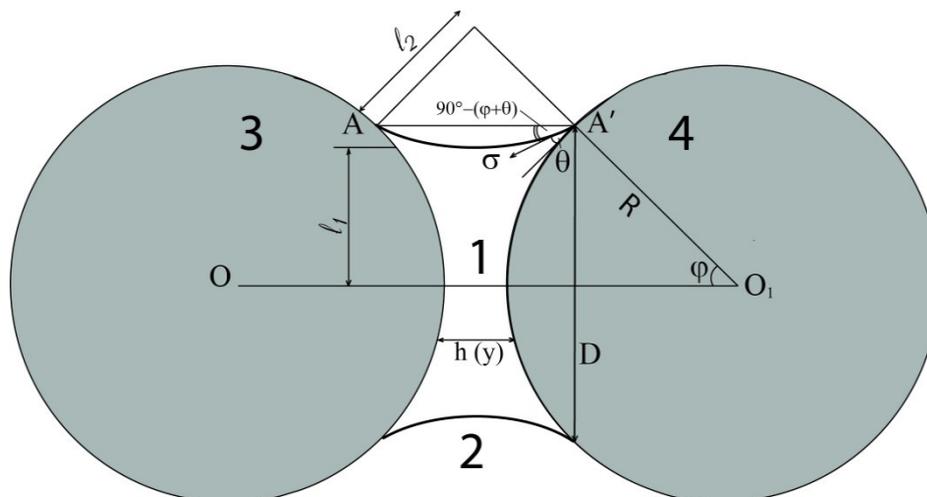


Рис. 1. К рассмотрению зависимости избыточной свободной энергии жидкостной манжеты, расположенной между двумя твёрдыми сферическими частицами (θ - краевой угол смачивания, σ - поверхностное натяжение на границе жидкость-газ)

Одной из проблем рассматриваемой модели является выбор поверхности манжеты между двумя частицами. В качестве таких поверхностей нами было рассмотрено два случая: 1. в качестве профиля выбирается дуга окружности AA' , задаваемая уравнением $y = y_c - \sqrt{\rho^2 - x^2}$, где параметры y_c - центр окружности, ρ - радиус окружности. Модельная поверхность получается вращением дуги AA' вокруг оси Ox . 2. Профилем является дуга AA' , являющейся цепной линией и задающейся уравнением $y = A \operatorname{ch}(Bx)$. В результате вращения дуги AA' вокруг оси Ox получается поверхность, называемая катеноидом. Параметры данных кривых должны определяться как функции радиуса частиц R , углов φ и θ , а также расстояние между центрами частиц L , которое мы определим в единицах радиуса частиц $L = \lambda R$. Из геометрических соображений, можно составить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} y(x_0) = R \sin(\varphi), \\ \frac{dy}{dx}(x_0) = \operatorname{ctg}(\varphi + \theta). \end{cases} \quad (1)$$

Подставляя в (1) уравнение дуги окружности или дуги цепной линии можно получить выражения для параметров $y_c(R, \varphi, \theta, \lambda)$, $\rho(R, \varphi, \theta, \lambda)$ для окружности, или $A(R, \varphi, \theta, \lambda)$, $B(R, \varphi, \theta, \lambda)$ для цепной линии. Данные параметры будут иметь следующий вид:

$$\begin{cases} y_c(R, \varphi, \theta, \lambda) = Y(\varphi, \theta, \lambda)R, \\ \rho(R, \varphi, \theta, \lambda) = HR \sec(\varphi); \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} A(R, \varphi, \theta, \lambda) = a(\varphi, \theta, \lambda)R, \\ B(R, \varphi, \theta, \lambda) = \frac{b(R, \varphi, \theta, \lambda)}{R}. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь и далее коэффициент H определяется из соотношения $x_0 = (\lambda/2 - \cos(\varphi))R = HR$. Видно, что коэффициенты в уравнениях (2), (3) являются функциями вида $F(R, \varphi, \theta, \lambda) = f(R)w(\varphi, \theta, \lambda)$. Выпишем явный вид функций вида $w(\varphi, \theta, \lambda)$ уравнений (2), (3) (ограничимся случаем полного смачивания $\theta = 0$):

$$Y(\varphi, \lambda) = \sin(\varphi) + H(\varphi, \lambda) \operatorname{tg}(\varphi) \quad (4)$$

$$a = \frac{\sin(\varphi)}{ch(H(\varphi, \lambda)b)}, \quad b = \frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} \left(1 + \operatorname{cth} \left(\frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} H(\varphi, \lambda) \right) \left(\frac{\frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} H(\varphi, \lambda)}{sh^2 \left(\frac{ctg(\varphi)}{\sin(\varphi)} H(\varphi, \lambda) \right)} + 1 \right)^{-1} \right) \quad (5)$$

Зная параметры (2), (3) объем манжеты можно вычислить по формуле:

$$V = \pi \int_{-x_0}^{x_0} y^2(x) dx - 2\pi R^3 \left(2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right). \quad (6)$$

Соответственно выражение (6) для дуги окружности и цепной линии принимают вид:

1. $V_{neck} = 2\pi R^3 W(\varphi, \lambda)$, где функция $W(\varphi, \lambda)$ имеет вид

$$W(\varphi, \lambda) = Y^2 H + H^3 \left(\sec^2(\varphi) - \frac{1}{3} \right) - Y H^2 \sec^2(\varphi) \left(\operatorname{tg}(\varphi) + \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \sec^2(\varphi) \right) - 2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) + \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)).$$

Следует отметить, что при $\lambda = 2$ данное выражение существенно упрощается

$$W(\varphi) = (\sec(\varphi) - 1)^2 \left(1 - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \operatorname{tg}(\varphi) \right).$$

2. $V_{neck} = \pi R^3 W(\varphi, \lambda)$, где функция $W(\varphi, \lambda)$ имеет вид

$$W(\varphi, \lambda) = \frac{a^2}{2} \left(H(\varphi, \lambda) + \frac{1}{b} sh(2bH(\varphi, \lambda)) \right) - 2 \left(2 \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{3} (1 - \cos^3(\varphi)) \right).$$

Нами в рамках данной работы исследовались размерные эффекты, связанные изменением размера твердых сферических частиц при условии постоянства объема манжеты жидкости, наличием линейных эффектов мы пренебрегали, предполагая наличие точечного контакта между твердыми частицами и жидкостной манжетой в направлении угла φ . Анализируя рис. 2-3 приходим к выводу, что при увеличении размера твердых сферических частиц (уменьшении угла φ) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты нелинейно увеличивается до некоторого предельного значения соответствующего максимальному радиусу твердых частиц (или минимальному значению угла φ).

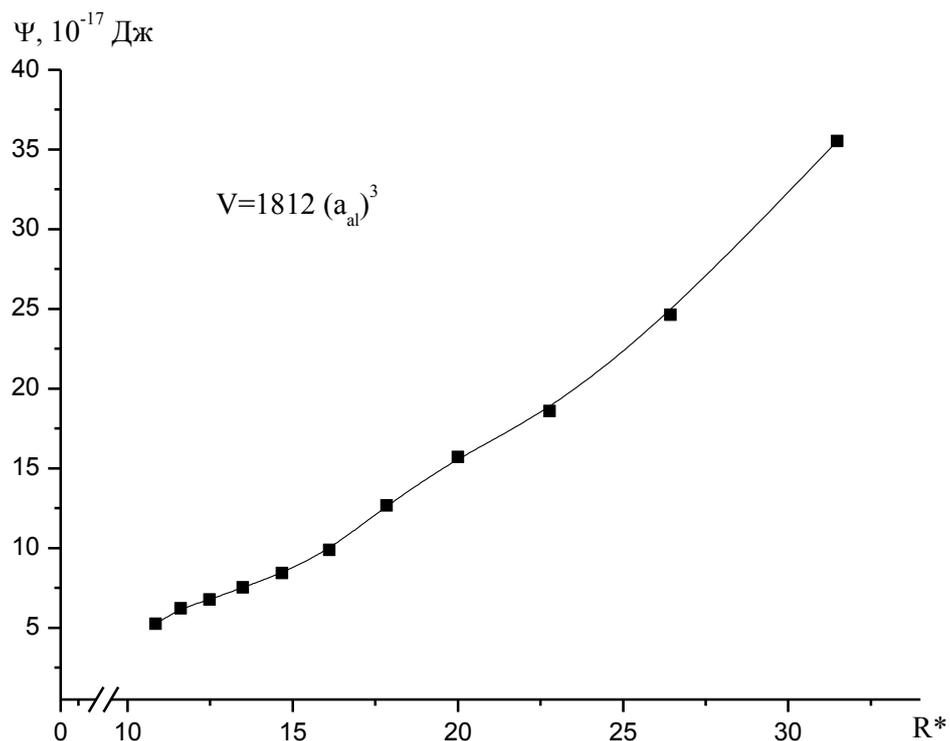


Рис. 2. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана (приближение формы - сфера), расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях $R^* = R/\alpha$ и угла φ

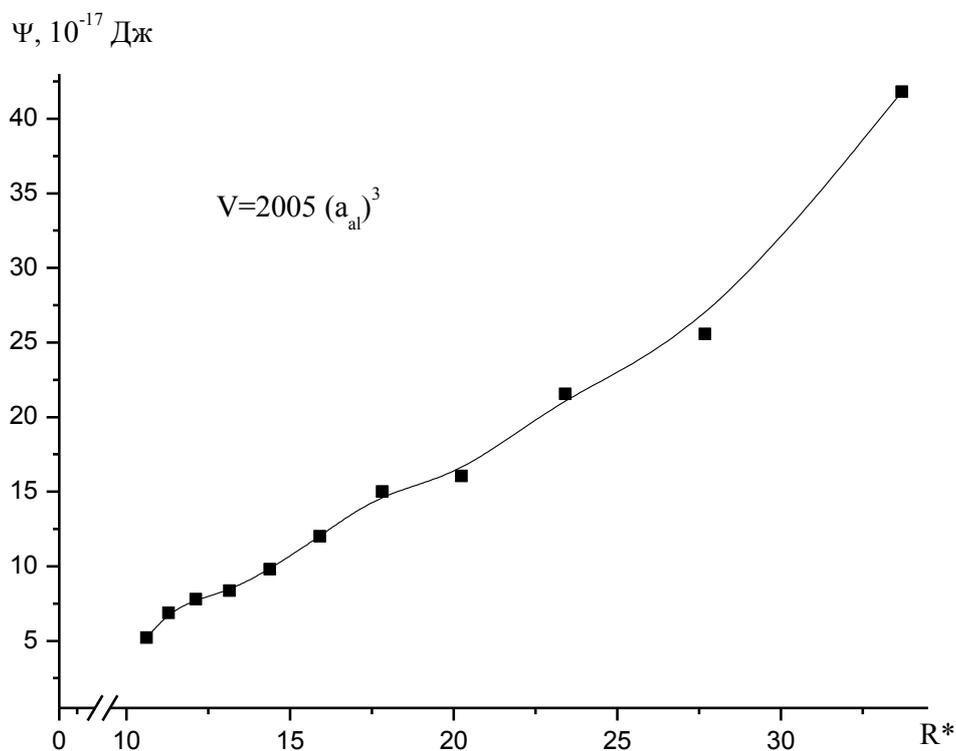


Рис. 3. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана (приближение формы - катеноид), расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях $R^* = R/\alpha$ и угла φ

На основе зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования стабильности такой системы, вводя в рассмотрение «условное» расклинивающее давление

$$\Pi^*(\bar{h}) = -\partial(\Psi / S_c) / \partial \bar{h}, \quad (7)$$

где $S_c = \pi D^2 / 4 = \pi R^2 \sin^2 \varphi$ - площадь контакта манжеты с твердыми сферическими наночастицами, \bar{h} - эффективная средняя толщина манжеты, определяемая соотношением

$$\bar{h} = \int_{-l_1}^{l_1} h(y) dy = R \cdot \left[2 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{l_1^2}} - \frac{R^2}{l_1} \arcsin\left(\frac{l_1}{R}\right) \right],$$

здесь y - вертикальная координата.

На рис. 4-5 представлены зависимости изотерм «условного» расклинивающего давления манжеты расплава Π^* от величины приведено средней толщины манжеты $h^* = \bar{h} / a$. Используя критерий устойчивости для манжеты

$$\partial \Pi^*(\bar{h}) / \partial \bar{h} < 0 \quad (8)$$

можно установить область размеров, в которой подобная система должна быть устойчива.

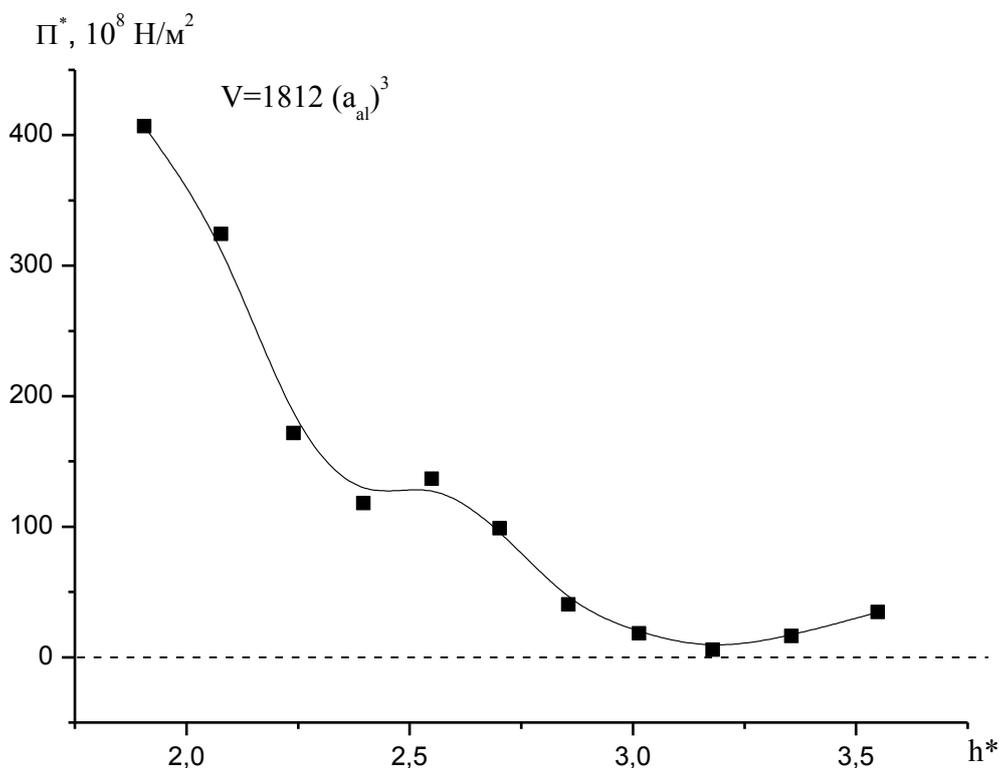


Рис. 4. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана (приближение формы - сфера), от величины эффективной средней толщины манжеты для системы соответствующей рис. 2

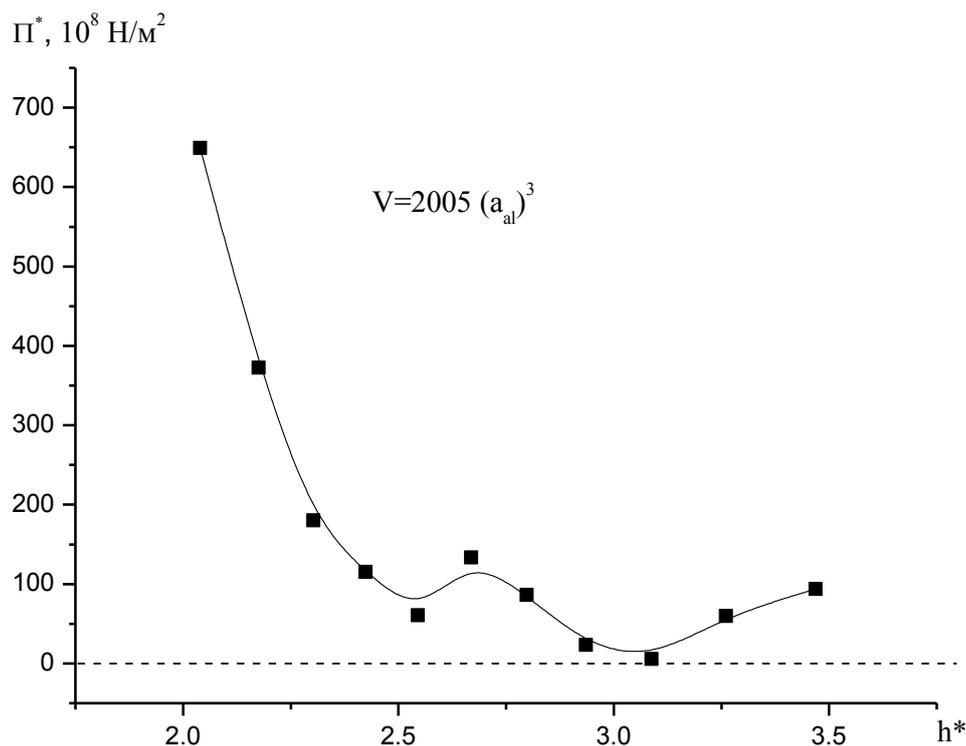


Рис. 5. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана (приближение формы - катеноид), от величины эффективной средней толщины манжеты для системы соответствующей рис. 3

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и гранта РФФИ (проект № 12-03-31593).

Библиографический список:

1. **Степанов, Ю.Н.** Влияние моделирования формы перешейка спекаемых сферических частиц на точность расчета роста перешейка / Ю.Н. Степанов, М.И. Алымов // *Металлы*. – 2005. – № 1. – С. 34-36.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование проблемы термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 196-202.
3. **Сдобняков, Н.Ю.** О проблеме термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин и др. // *Бутлеровские сообщения*. – 2011. – Т. 25. – № 7. – С. 29-34.
4. **Schiff, D.** Computer experiments on liquid metals / D. Schiff // *Physical Review*. – 1969. – V. 186. – № 1. – P. 151-154.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов и др. // *Известия РАН, Серия физическая*. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1198-1202.

УДК 532.6:537.534

ЭНЕРГИЯ СЕГРЕГАЦИИ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ Cu-Mn ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

И.Н. Сергеев

Кабардино-Балкарский государственный университет
Российская Федерация, 360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
kfome@kbsu.ru

Аннотация: Методом ЭОС в интервале $T = 300...875K$ исследован состав внешних атомных слоев монокристаллического твердого раствора $(100)Cu-4$ ат. % Mn . Данные по поверхностной композиции сопоставляются с результатами для поликристалла $Cu - 22,5$ ат. % Mn , полученными в предыдущей работе. Показано, что в неравновесной области сегрегация определяется диффузионной длиной Mn в Cu . Для равновесного состояния определены энергия сегрегации и другие термодинамические параметры поверхности.

Ключевые слова: сплавы $Cu - Mn$, электронная оже-спектроскопия, поверхностная сегрегация, энергия сегрегации, диффузионная длина.

В последние годы медно-марганцевые сплавы вызывают растущий научный интерес благодаря перспективам их применения в микро- и нанoeлектронике. В частности, многообещающим направлением исследований является разработка на основе $Cu - Mn$ -сплавов технологии «самоформирующегося» диффузионного барьера [1], призванного решить проблемы многослойной тонкопленочной металлизации. В основе этой технологии лежит явление обогащения (при термическом воздействии) межфазных границ одним из компонентов металлической пленки, т.е. межфазная (в том числе, поверхностная) сегрегация. Было обнаружено, что при отжиге ультратонких пленок из $Cu - Mn$ -сплавов марганец накапливается на свободной поверхности и границе пленка – подложка SiO_2 , затрудняя диффузию меди в подложку и улучшая коррозионную стойкость металлизации [1]. Для управления подобными процессами важно знать и контролировать количество атомов добавки, сегрегирующих на межфазные границы [2]. Предыдущие исследования поликристаллических сплавов $Cu - Mn$ выявили зависимость поверхностной композиции от объемного состава, температуры, адсорбции кислорода и других факторов [3-5]. Вместе с тем, остаются малоизученными особенности сегрегации Mn в области повышенных температур, а также эффекты, обусловленные электронной структурой и атомным строением поверхности [5].

В бинарных растворах интенсивность поверхностной сегрегации растворенного вещества определяется энергетическим выигрышем, возникающим при замене атома растворителя, расположенного в поверхностном слое, атомом растворенного вещества, взятого из объема.

Поэтому определение энергии сегрегации ΔG на основе прямых измерений поверхностного состава является актуальной задачей. В то же время, в литературе нет единого мнения относительно применимости теоретических моделей сегрегации к различным стадиям обогащения поверхности, что приводит к появлению прямо противоположных результатов. Так, для атомно-чистой поверхности однофазных сплавов $Cu-Mn$ можно встретить значения ΔG от $-15,2$ кДж/моль [3] до $+26$ кДж/моль [4]. Наряду с этим, расчеты с использованием самосогласованной функции Грина предсказывают в системе $Cu-Mn$ сильную десегрегацию Mn с $\Delta G \approx 36$ кДж/моль [6].

Целью настоящей работы стало изучение в широком температурном интервале особенностей поверхностной сегрегации в монокристаллическом сплаве $Cu-Mn$ с применением поверхностно-чувствительного метода электронной оже-спектроскопии (ЭОС), а также оценка на основе экспериментальных данных энергии сегрегации и других термодинамических характеристик поверхности.

В качестве объекта исследования была выбрана грань (100) монокристалла $Cu-4$ ат. % Mn , соответствующего модели субрегулярного твердого раствора. Состав поверхности анализировали при базовом давлении $p \sim 10^{-8}$ Па на электронном спектрометре с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа, обеспечивающим в области низких энергий относительное разрешение $\sim 0,1$. Оже-спектры регистрировали как функцию температуры отжига в диапазоне $T = 295 \dots 875 K$ при ступенчатом нагреве и охлаждении в условиях, когда амплитуды оже-пиков приблизились к установившимся значениям. Более подробно методика эксперимента описана в работе [7].

На рис. 1 показано изменение с температурой концентрации Mn (в ат. долях) X_{Mn}^s на поверхности (100) $Cu-4$ ат. % Mn . Для сравнения на этом же графике приведены результаты, полученные в предыдущей работе для поликристаллического сплава $\gamma_2-Cu-22,5$ ат. % Mn [5]. Согласно данным ЭОС при комнатной температуре в результате селективности ионно-аргонного распыления концентрация Mn в поверхностном слое ниже, чем в объеме ($X_{Mn}^s \sim 0,18$ и $0,18$ для $X_{Mn}^b = 0,04$ и $0,225$ атомных долей в объеме, соответственно). Как видно из рис. 1, нагрев в интервале $475 \dots 675 K$ приводит к обогащению поверхности образцов марганцем. Максимальная концентрация Mn для обоих сплавов достигается при $T \approx 675 K$. Она составляет $X_{Mn}^s \sim 0,22$ в случае твердого раствора и $\sim 0,22$ для γ_2 -фазы. При дальнейшем повышении температуры содержание марганца в поверхностном слое снижается и при $T = 875 K$ падает (в зависимости от

объемного состава) до 0,2 ($X_{Mn}^b = 0,04$) и 0,45 ($X_{Mn}^b = 0,225$). Спадающая часть температурного профиля концентрации $T \approx 675...875K$ воспроизводится при нагреве и охлаждении образцов, что свидетельствует о равновесном состоянии поверхности. В процессе охлаждения от 675K до комнатной температуры X_{Mn}^s незначительно снижается (на рис. 1 не показано) и при $T = 300K$ составляет $\sim 0,17$ ($X_{Mn}^b = 0,04$) и $\sim 0,45$ ($X_{Mn}^b = 0,225$). Таким образом, восходящая часть ($T \sim 300...675K$) профиля $X_{Mn}^s(T)$ не воспроизводится и относится к неравновесной сегрегации. Коэффициенты обогащения поверхности для твердого раствора (100)Cu - 4 ат. %Mn и γ_2 - фазы Cu - 22,5 ат. %Mn составляют $\sim 4,3$ и 2, соответственно.

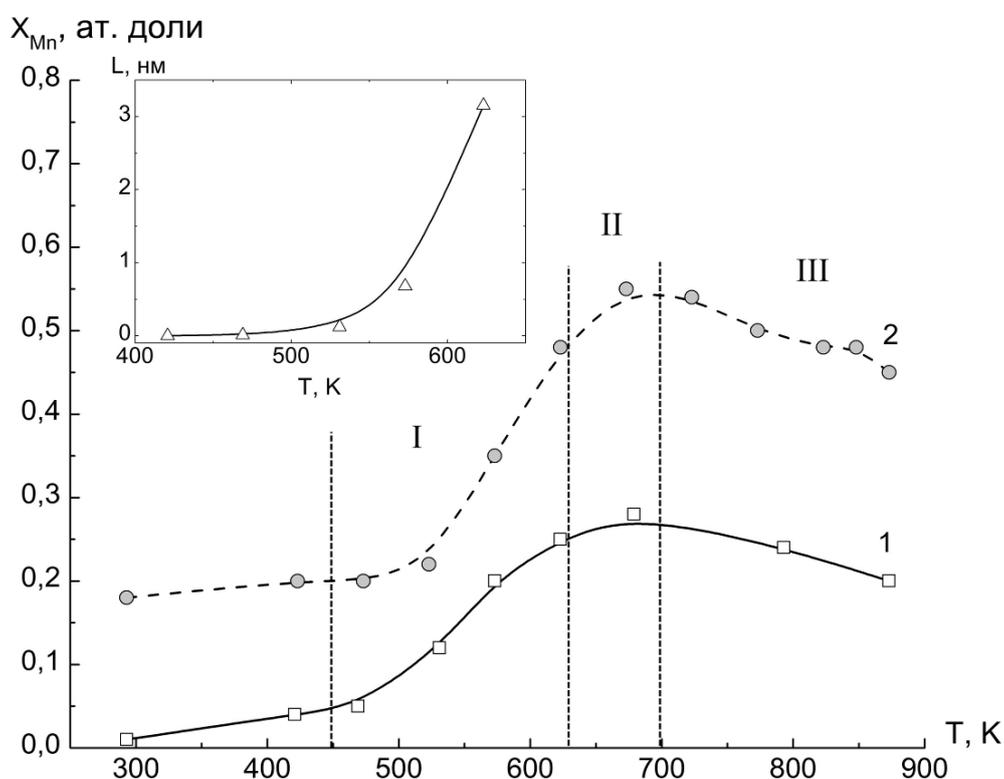


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации Mn (в ат. долях) на поверхности медно-марганцевых сплавов: 1 – (100)Cu - 4 ат. %Mn; 2 – поликристалл Cu - 22,5 ат. %Mn. На врезке: зависимость диффузионной длины Mn в Cu в зоне I от температуры отжига

Схожий характер профилей, полученных для твердого раствора и упорядочивающегося сплава, а также близкие значения температуры максимумов на этих кривых, указывают на общность физических механизмов, определяющих состав поверхности исследованных сплавов. С учетом характера сегрегации на температурных профилях $X_{Mn}^s(T)$ можно выделить зону быстрого обогащения (I), зону насыщения (II) и участок, соответствующий равновесной сегрегации (III). В связи с тем, что в нашем

случае интенсивность сегрегации при $T < 625K$ может лимитироваться диффузией, форму температурных профилей в области I логично связать, по аналогии с [2], с диффузионной длиной атомов Mn в Cu . Приближенная оценка диффузионной длины L примесного вещества в кристаллической матрице при температуре T дается выражением $L \approx 2\sqrt{Dt}$, где D - коэффициент диффузии, t - длительность отжига в секундах. В свою очередь, $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, где D_0 - предэкспоненциальный множитель, Q - энергия активации диффузии, R - универсальная газовая постоянная. Для расчетов L использовали литературные данные для D_0 и Q [8], а также экспериментально измеренные значения t . Расчетная зависимость $L(T)$ для интервала $T \sim 5K$ показана на врезке (см. рис. 1). Хорошо видно, что концентрация Mn в зоне I и диффузионная длина, растущая с температурой по экспоненте, ведут себя схожим образом. Это подтверждает, что сегрегация в неравновесной области ограничена диффузионной длиной атомов Mn в Cu . Для достижения поверхностью равновесного состояния в зоне II, когда концентрация Mn во внешнем атомном слое повышается, в зависимости от сплава, до 0,28 и 0,55 ат. долей, а в более глубоких слоях остается близкой к объемному значению, продолжительность отжига и его температура должны быть достаточными, чтобы обеспечить диффузионную длину в несколько нанометров.

Следует отметить, что уменьшение X_{Mn}^s в зоне III можно попытаться объяснить испарением Mn , обладающего, по сравнению с медью, относительно высоким давлением паров p_{Mn} . Однако, этот эффект, скорее всего, не является основным, так как при сплавлении марганца с медью p_{Mn} понижается пропорционально X_{Mn}^b [9]. Различная скорость испарения Mn в сплавах с 4 и 22,5 ат. % Mn в объеме должна приводить к различным углам наклона спадающих участков $X_{Mn}^s(T)$ 1 и 2 (см. рис. 1), что в эксперименте не наблюдается.

В случае, когда в объеме бинарного сплава отсутствуют упорядоченные (и другие фазы) равновесную поверхностную концентрацию можно связать с объемной с помощью выражения Маклина – Лэнгмюра [10]:

$$\frac{X_A^s}{X_B^s} = \frac{X_A^b}{X_B^b} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1)$$

где X_A^s и X_B^s – концентрации растворенного вещества (A) и растворителя (B) на поверхности, а X_A^b и X_B^b – в объеме раствора, ΔG – энергия сегрегации растворенного вещества, T – температура и R – универсальная газовая постоянная. В этой простой модели допускается изменение состава только одного внешнего монослоя твердого тела, что для металлических

сплавов не согласуется с экспериментом. Однако в отсутствие упорядочения приповерхностного слоя состав второго и тем более третьего монослоя сплава мало отличаются от его объемного значения и применение модели Маклина вполне допустимо. Это позволяет по углу наклона зависимости логарифма относительной концентрации от обратной температуры (по графику Аррениуса) рассчитать величину ΔG [3,4].

Основные вклады в энергию сегрегации подробно рассмотрены в работах [10,11]. Следуя [10], ΔG можно представить в виде суммы:

$$\Delta G = \Delta G_{int} + \Delta G_{bin} + \Delta G_{def}, \quad (2)$$

где ΔG_{int} - энергия границы раздела твердое тело - вакуум, определяемая как $\Delta G_{int} = (\gamma_A - \gamma_B)S_B$, γ_A и γ_B - удельные поверхностные энергии растворенного вещества (Mn) и растворителя (Cu), S_B - молярная поверхность растворителя (Cu); ΔG_{bin} - энергия парных межатомных взаимодействий во внешнем атомном слое, $\Delta G_{bin} = -B_s / z$, B_s - энергия взаимообмена, z - координационное число поверхностной решетки; ΔG_{def} - энергия упругой деформации, определяемая разностью атомных радиусов растворенного вещества (r_{Mn}) и растворителя (r_{Cu}).

В рамках данного рассмотрения близкие значения атомных радиусов Cu и Mn ($r_{Mn} = 0,130$ нм, $r_{Cu} = 1,28$ нм [12]) позволяют пренебречь вкладом упругих напряжений. Расчет энергии межфазной границы ΔG_{int} , входящей в выражение (2), в случае поликристаллических металлов не вызывает затруднений благодаря наличию надежных литературных данных для γ и S ($\gamma_{Cu} = 1,750$ Дж/м², $\gamma_{Mn} = 1,520$ Дж/м² [12]). Использование их для монокристаллов может привести к заметной ошибке в определении абсолютной величины ΔG_{bin} , но не повлияет на знак энергетического вклада. В этом случае энергия межатомных взаимодействий ΔG_{bin} в первом (внешнем) атомном слое сплава определяется из соотношения (2) через экспериментально найденную величину ΔG .

Значения ΔG , полученные путем обработки данных ЭОС для равновесной (зона III на рис. 1) и неравновесной (зона I) сегрегации в сплавах (100) Cu -4 ат. % Mn и Cu -22,5 ат. % Mn , представлены в Таблице 1. Там же приведены результаты расчетов основных вкладов в энергию сегрегации. Как отмечалось выше, применение соотношения (1) для описания упорядочивающегося сплава не является обоснованным, поэтому данные для него являются оценочными.

Как видно из Таблицы 1 основной движущей силой сегрегации в сплавах Cu - Mn является различие поверхностных энергий Cu и Mn . Энергия равновесной сегрегации для грани (100) монокристаллического сплава

Cu-4 ат. %*Mn* удовлетворительно согласуется с данными, полученными для поликристалла ($\Delta G \approx 15,2$ кДж/моль [4]), однако существенно превышает по модулю аналогичное значение для *Cu*-22,5 ат. %*Mn*. В рассматриваемой модели вклад энергии межфазной границы в ΔG не зависит от объемного состава, поэтому снижение коэффициента обогащения поверхности сплавов с ростом X_A^b можно связать с уменьшением ΔG_{bin} . Измерения в интервале температур 470...675K (зона I на рис. 1) приводят к положительным значениям ΔG , что является результатом некорректного применения модели Маклина к неравновесному состоянию поверхности. Не подтверждаются нашими данными и теоретические оценки энергетического эффекта сегрегации *Mn* в системе *Cu-Mn* [3].

Таблица 1. Термодинамические характеристики сегрегации (в кДж/моль) в сплавах *Cu-Mn* для равновесного ($T \approx 675...875K$) и неравновесного ($T \approx 470...675K$) состояния поверхности

<i>T, K</i>	(100) <i>Cu</i> -4 ат. % <i>Mn</i>				<i>Cu</i> -22,5 ат. % <i>Mn</i>		
	ΔG_{int}	ΔG_{bin}	B_s	ΔG	ΔG_{int}	ΔG_{bin}	ΔG
675-875	-6,7	-6,3	37,8	-13,0	-6,7	-1,3	-8,0
470-675	-	-	-	26,0	-	-	22,8

Приведенные результаты показывают, что под действием термической обработки внешние атомные слои *Cu-Mn* – сплавов значительно обогащаются марганцем. С ростом объемного содержания *Mn* энергия сегрегации и коэффициент обогащения поверхности снижаются вследствие ослабления межатомных взаимодействий *Cu-Mn* в поверхностном слое.

Библиографический список:

1. **Koike, J.** Self-forming diffusion barrier layer in *Cu-Mn* alloy metallization / J. Koike, M. Wada // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – P. 041911-1-041911-3.
2. **Yu, Y.** Surface segregation of aluminum atoms on *Cu*-9 at.% *Al*(111) studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction / Y. Yu, K. Sagisaka, D. Fujita. // Surface Science. – 2009. – V. 603. – P. 723-726.
3. **Yoon, Ch.** The surface composition of *Cu-Mn* alloys in ultrahigh vacuum and in the presence of oxygen / Ch. Yoon // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 1993. – V. 14. – № 2. – P. 297-299.
4. **Hegde, M.S.** A study of surface segregation and oxidation of *Cu-Mn* alloys by X-ray photoelectron and Auger spectroscopy / M.S. Hegde, T.S. Sampath Kumar, R.M. Mallya // Applied Surface Science. – 1983. – V. 17. – P. 97-106.
5. **Сергеев, И.Н.** Влияние температуры на плазмонные возбуждения в поверхностном слое упорядочивающегося сплава *Cu*-22,5 ат. %*Mn*/ И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов // Известия РАН: Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 3. – С. 468-471.

6. **Nilekar, A.U.** Surface segregation energies in low-index open surfaces of bimetallic transition metal alloys / A.U. Nilekar, A.V. Rubanb, M. Mavrikakis // *Surface Science*. – 2009. – V. 603. – P. 91-96.
7. **Сергеев, И.Н.** Исследование методами ЭОС, СХПЭЭ и ДМЭ особенностей роста сульфида меди при поверхностной сегрегации на грани $Cu(111)$ / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // *Известия РАН: Серия физическая*. – 2011. – Т. 75. – № 5. – С. 1-3.
8. **Almazouzi, A.** Diffusion of Manganese, Chromium, and Titanium in Single Crystalline Copper / A. Almazouzi, M.-P. Macht, V. Naundorf, G. Neumann // *Physics of the Solid State (a)*. – 1998. – V. 167. – № 1. – P. 15-28.
9. **Peters, B.F.** A vapor pressure study of the alloys of manganese with copper / B.F. Peters, D.R. Wiles // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1963. – V. 41. – № 10. – P. 2591-2599.
10. **Ремпель, С.В.** Поверхностная сегрегация ZrC из карбидного твердого раствора / С.В. Ремпель, А.И. Гусев // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44. – № 1. – С. 66-71.
11. **Wynblatt, P.** Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation / P. Wynblatt, R.C. Ku // *Surface Science*. – 1977. – V. 65. – № 2. – P. 511-531.
12. **De Boer, F.R.** Cohesion in metals. Transition metal alloys / F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema et al. - Amsterdam etc.: North-Holland, 1988. – 758 p.

УДК 530.145.7:530.131:531.62

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

В.Л. Скопич

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

Аннотация: В работе показано, что использование некоторых формул в рамках первого приближения теории возмущений является необоснованным. Кроме того, нет оснований утверждать, что при малом времени перехода из начального в конечное состояние закон сохранения энергии в квантовой теории столкновений не выполняется.

Ключевые слова: сохранение энергии, квантовая механика, теория возмущений.

Рассмотрим поведение системы, состоящей из двух слабо взаимодействующих частей. К категории рассматриваемых явлений относятся, например, различные столкновения; при этом система в начальном и конечном состояниях представляет собой совокупность свободных частиц, а роль возмущения играет взаимодействие между ними.

Вероятность перехода из первоначального (i) стационарного состояния в конечное (f) стационарное состояние равна [1]

$$w_{fi} = \frac{1}{h^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} v_{fi} e^{i\omega_{fi} t} dt \right|^2. \quad (1)$$

Здесь и далее h – постоянная Планка. Если интеграл в формуле (1) взять по частям, то он разбивается на два слагаемых (поскольку на нижнем пределе значение первого члена исчезает):

$$a_{fi} = -\frac{i}{h} \int_{-\infty}^t v_{fi} e^{i\omega_{fi} t} dt = -\frac{v_{fi} e^{i\omega_{fi} t}}{h\omega_{fi}} + \int_{-\infty}^t \frac{\partial v_{fi}}{\partial t} \frac{e^{i\omega_{fi} t}}{h\omega_{fi}} dt. \quad (2)$$

Далее будем рассматривать случай быстрого, внезапного включения взаимодействия (в момент $t=0$), при котором $v=0$ для $t<0$, и $\partial v/\partial t=0$ для $t>0$. При этом в [1] рассматривается только второе слагаемое, хотя первое никуда не исчезает. Учет первого слагаемого дает для вероятности w_{fi} следующее выражение:

$$w_{fi} = |a_{fi}|^2 = \frac{|v_{fi}|^2}{h^2 \omega_{fi}^2} 4 \sin^2 \frac{\omega_{fi} t}{2}. \quad (3)$$

Использование одного из представлений δ -функции [2]

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha) \quad (4)$$

позволяет записать при больших t выражение (3) в следующем виде:

$$w_{fi} = \frac{2\pi t}{h} |v_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (5)$$

Здесь возникает вопрос: а что на практике означает $t \rightarrow \infty$? По определению δ -функции, для любой функции $V(x)$ справедливо следующее равенство:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V(x) \delta(x-a) dx = V(a) \quad (6)$$

Это означает, что можно взять $\delta_a(x)$ в качестве приближенной δ -функции ($\delta_a(x) \approx \delta(x)$), если

$$\delta_a(x) = \begin{cases} \Delta x^{-1}; & 0 \leq x \leq \Delta x \\ 0; & x < 0, x > \Delta x \end{cases} \quad (7)$$

и, при этом, $V(x)$ слабо меняется на отрезке Δx . И вообще, в интервале Δx $\delta_a(x)$ может быть любой, лишь бы $\int_0^{\Delta x} \delta_a(x) dx = 1$. Пусть Δx_{ch} – интервал, на котором $V(x)$ заметно меняется. Тогда должно быть $\Delta x \ll \Delta x_{ch}$.

В правую часть выражения (3) входит функция энергии

$$f(E_f) \equiv \frac{1}{(E_f - E_i)^2} \sin^2\left(\frac{E_f - E_i}{2h} t\right), \text{ причем } \lim_{t \rightarrow \infty} f(E_f) = \frac{t\pi}{2h} \delta(E_f - E_i).$$

Эта функция имеет максимум при $E_f = E_i$ и затухает при $\left| \frac{(E_f - E_i)t}{2h} \right| \geq M$, где M – достаточно большое число ($M \geq 10$).

Любой процесс, происходящий в системе, есть некое взаимодействие между частями этой системы, с характерной для каждого процесса энергией взаимодействия $\overline{V_{int}}$. Для атомных процессов эта энергия $\overline{V_{int}} \geq 10$ эв, для ядерных процессов – $\overline{V_{int}} \geq 10$ Мэв. Понятно, что $f(E_f)$ можно представить в виде δ -функции, если V_{fi} слабо меняется на отрезке $E_f - E_i$, т. е. если $|E_f - E_i| \ll \overline{V_{int}}$. А так как $|E_f - E_i| \geq \frac{2hM}{t}$, то отсюда получаем условие на время, при котором можно представить $f(E_f)$ в виде δ -функции:

$$t \gg \frac{2hM}{\overline{V_{int}}}. \quad (8)$$

Посмотрим, как совместимо это условие с условием применимости первого приближения теории возмущений. Для этого запишем вероятность w_{ii} того, что после включения взаимодействия система останется в начальном состоянии:

$$w_{ii} = |a_{ii}|^2, \text{ где } a_{ii} = 1 - \frac{i v_{ii}}{h} t. \quad (9)$$

Переход из определенного начального в какое-либо конечное состояние есть достоверное событие. Это означает, что должно быть $\sum_f |a_{fi}|^2 = 1$. Однако, при малых t в первом приближении $\sum_f |a_{fi}|^2 = 1 + \frac{t^2}{h^2} \sum_f |v_{fi}|^2$, т.е. левая часть больше 1. Чтобы устранить это противоречие, необходимо добавить к выражению для a_{ii} малый действительный параметр $\beta \ll 1$. Легко видеть, что $\beta = -\frac{t^2}{2h^2} \sum_f |v_{fi}|^2$. Заметим, что в первом приближении, как и должно быть, $\beta = 0$. Отсюда следует, что первое приближение теории столкновений справедливо при

$$t \ll \frac{h}{\sqrt{\sum_f |v_{fi}|^2}} \quad (10)$$

Сравнивая (10) с (8), видим, что полученные неравенства несовместимы (их знаменатели являются величиной одного порядка). Другими словами, представление $f(E_f)$ в виде δ -функции возможно лишь при таких больших t , при которых первое приближение теории возмущений уже не работает.

Далее, соотношение (3) используется в [1] для обоснования возможности нарушения закона сохранения энергии при малых t . На основании (3) утверждается, что наиболее вероятное значение разности $E_f - E_i$ порядка величины h/t . Здесь почему-то молчаливо подразумевается, что конечное состояние отличается от начального. Однако вероятность того, что система останется в том же начальном состоянии при $t \rightarrow 0$, стремится к 1, и, в то же время, вероятность обнаружения отличного от нуля изменения энергии $E_f - E_i \neq 0$ при малых t , пропорциональна t^2 , т. е. по сути равна нулю. Другими словами, наиболее вероятное значение разности $E_f - E_i = 0$, а не h/t .

Если же говорить не о наиболее вероятном значении разности, а о среднеквадратичном отклонении $\sqrt{(E_f - E_i)^2} \equiv \Delta(E_f)$, то из (3) и (9) очевидно, что $\Delta(E_f)$ прямо пропорционально величине возмущения V , и, значит, при сколь угодно малом взаимодействии V между обеими частями системы, отклонение $\Delta(E_f)$ будет стремиться к нулю (изменение энергии при измерении не будет обнаружено).

Таким образом, нет оснований допускать возможность нарушения закона сохранения энергии в первом приближении теории возмущений при малых t . Такой же вывод, по существу, содержится и в работе [3], – правда

на основании рассмотрения других аспектов рассматриваемой проблемы. Главными из этих аспектов являются отсутствие последовательности и согласованности между конкретными случаями применения закона сохранения энергии и общим формализмом квантовой механики, вопрос о природе времени (время – это оператор или параметр), об общем выражении соотношения неопределенности для энергии и времени. Иначе говоря, в [3] рассмотрение носит методологический характер, здесь же подход осуществляется с более строгих математических позиций.

Библиографический список

1. **Ландау, Л.Д.** Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1974. – 752 с.
2. **Блохинцев, Д.И.** Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев. – 5-е изд., перераб. – М.: Наука, 1976. – 664 с.
3. **Мандельштам, Л.И.** Соотношение неопределённости энергия-время в нерелятивистской квантовой механике / Л.И. Мандельштам, И.Е. Тамм // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1945. – Вып. 9. – С. 122-128.

УДК 539.121.8.04

МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Ti-Al-N В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ ГАЗОВ В ВАКУУМНОЙ КАМЕРЕ

Т.О. Сошина

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический
университет», Лысьвенский филиал, 618900, Лысьва, ул. Ленина, 2
soshtanya@rambler.ru

Аннотация: Изучено влияние содержания азота N_2 в газовой смеси на фазовый состав, морфологические особенности поверхности, структурные характеристики и физико-механические свойства пленок на основе $Ti-Al-N$, формируемых методом импульсного магнетронного распыления. При оптимальном содержании N_2 в газовой смеси получена поликристаллическая пленка с уникальным комплексом физико-механических свойств.

Ключевые слова: импульсное магнетронное распыление, содержание N_2 в газовой смеси, фазовый состав, микроструктура, физико-механические свойства.

1. Введение

Поликристаллические пленки на основе $Ti-Al-N$ (пленки $Ti-Al-N$) благодаря высоким физико-механическим свойствам [1-3], а также стойкости к окислению при высоких температурах [4], малому коэффициенту трения [5] обладают повышенным сопротивлением абразивному износу. Высокие эксплуатационные свойства пленок $Ti-Al-N$ зависят от их химического [1,2] и фазового состава; степени стехиометрии; морфологических особенностей поверхности; микроструктуры [1,3], а также различных механизмов формирования слоев и подслоев пленки $Ti-Al-N$: эффекта Холла – Петча, зернограничного и внутризеренного процессов [6]. Актуальной задачей ряда последних исследований [1-7] является обеспечение контролируемого изменения состава и структуры пленок $Ti-Al-N$ для обеспечения заданного комплекса свойств путем определения оптимальных технологических параметров процесса осаждения пленки $Ti-Al-N$. Одним из перспективных ионно-плазменных методов осаждения пленок $Ti-Al-N$ является импульсное магнетронное распыление (ИМР) [2,3], а наиболее важными его технологическими параметрами - парциальное давление газовой смеси, напряжение смещения на подложке, мощность магнетронной системы и процентное соотношение газов в вакуумной камере [2-4,7].

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания азота в газовой смеси на параметры структуры, фазовый состав, морфологические особенности и физико-механические свойства пленок $Ti-Al-N$.

2. Методика эксперимента

Осаждение пленок $Ti-Al-N$ осуществляли методом ИМР двух мишеней из титана марки ВТ-1-00 и алюминия марки А85. Материал тестовых образцов ($12 \times 12 \times 3$ мм) - быстрорежущая сталь Р6М5 ($T_{temp} = 773...793K$). Подготовка поверхности образцов включала их ионную очистку - нагрев до температуры 773 К. Для увеличения адгезионной прочности пленки $Ti-Al-N$ на подложку предварительно осаждали подслои из Ti , затем из TiN .

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ пленок $Ti-Al-N$ проводили на дифрактометре ДРОН-4 в $Cu K_{\alpha}$ излучении. Микроструктуру сформированных пленок изучали на растровом электронном микроскопе BS 300 с приставкой для микроанализа EDAX Genesis 2000. Физико-механические свойства пленок $Ti-Al-N$ определяли методом наноиндентации в соответствии с DIN EN ISO 14577-1 с использованием прибора Micro-combi tester с ПО. Адгезию пленки оценивали по величине SRC - отношение площади скола пленки вокруг отпечатка алмазного конуса Роквелла (150 кгс) к площади отпечатка в плоскости пленки (метод разработан в ХФТИ). Съемку отпечатка алмазного конуса Роквелла производили на универсальном металлографическом микроскопе Альтами MET5 с ПО.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

В пленке $Ti-Al-N$ в зависимости от концентрации N_2 в газовой смеси изменяется соотношение трех входящих в нее фаз: кубической TiN (с решеткой типа $NaCl$), кубической AlN (с решеткой типа $NaCl$) и гексагональной $Ti_3-Al_2-N_2$ (с решеткой типа $P6_3mc$). При содержании N_2 в газовой смеси 7% формируется двухфазная пленка $Ti-Al-N$ с максимальной объемной долей фазы (111) TiN , максимальной степенью текстурированности пленки $Ti-Al-N$. Максимальное отклонение межплоскостного расстояния от табличного значения свидетельствует о максимальной микродеформации кристаллической решетки. Объяснением полученного фазового состава пленки $Ti-Al-N$ может являться увеличение подвижности и плотности ионов инертного газа. При повышении содержания N_2 до 10 % происходит смена основной фазы пленки $Ti-Al-N$ с (111) TiN на (107) $Ti_3-Al_2-N_2$, сопровождающаяся изменением степени текстурированности пленки $Ti-Al-N$ (см. рис. 1).

Дальнейшее увеличение содержания N_2 до 12% приводит к многократному увеличению объемной доли гексагональной фазы (107)

$Ti_3 - Al_2 - N_2$ и уменьшением отклонения межплоскостного расстояния от табличного значения. Всем, осажденным пленкам характерны разнонаправленные отклонения положения дифракционных пиков от табличных значений, что свидетельствует о присутствии разнородных внутренних напряжений в пленках $Ti - Al - N$. Уменьшение уширения пиков фаз (β) позволяет предположить снижение уровня внутренних напряжений по мере увеличения содержания N_2 (см. Таблицу 1) [7].

Средний размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР), свидетельствует о том, что сформированные пленки $Ti - Al - N$ имеют нанокристаллическое строение с размером ОКР 5,0...22,5 нм (см. Таблицу 1). Минимальный размер ОКР соответствует пленке $Ti - Al - N$ с преимущественной кристаллографической ориентацией относительно плоскостей (107), сформированной при максимальном содержании азота.

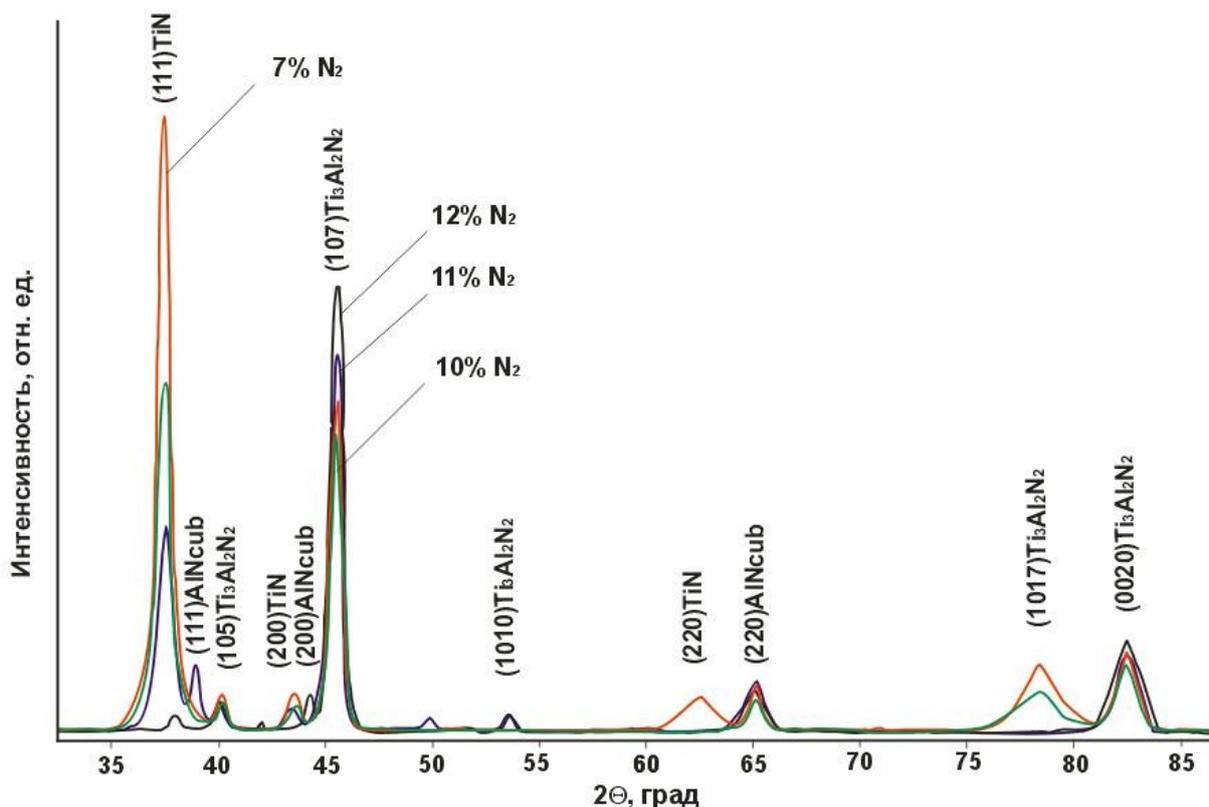


Рис. 1. Сравнительный спектр дифрактограмм ($Cu K_{\alpha}$ - излучение) участков пленок $Ti - Al - N$, полученных ИМР на подложках из P6M5 при различном содержании N_2

Таблица 1. Структурные характеристики пленок $Ti-Al-N$: d_{TiN} – межплоскостное расстояние: $d_{TiNtab} = 0,2450 \text{ нм}^1$, $d_{Ti_3Al_2N_2tab} = 0,2041 \text{ нм}^2$

$N_2, \%$	Фазовый состав, %			Размер ОКР, нм			$d_{TiN}, \text{ нм}$	$d_{Ti_3Al_2N_2}, \text{ нм}$	$\beta_{111}^0 / \beta_{107}^0$
	TiN	AlN_{cub}	$Ti_3Al_2N_2$	TiN	AlN_{cub}	$Ti_3Al_2N_2$			
7	56	1	43	7,5	22,5	12,0	0,2458	0,2023	0,52/1,70
10	44	5	51	6,0	17,5	6,0	0,2433	0,2025	0,54/1,14
11	27	16	57	5,5	11,5	5,5	0,2452	0,2036	0,54/0,74
12	10	4	86	5,0	11,5	5,0	0,2433	0,2035	1,17/0,69

¹ ASTM № 00-008-7629

² ASTM № 01-080-2286

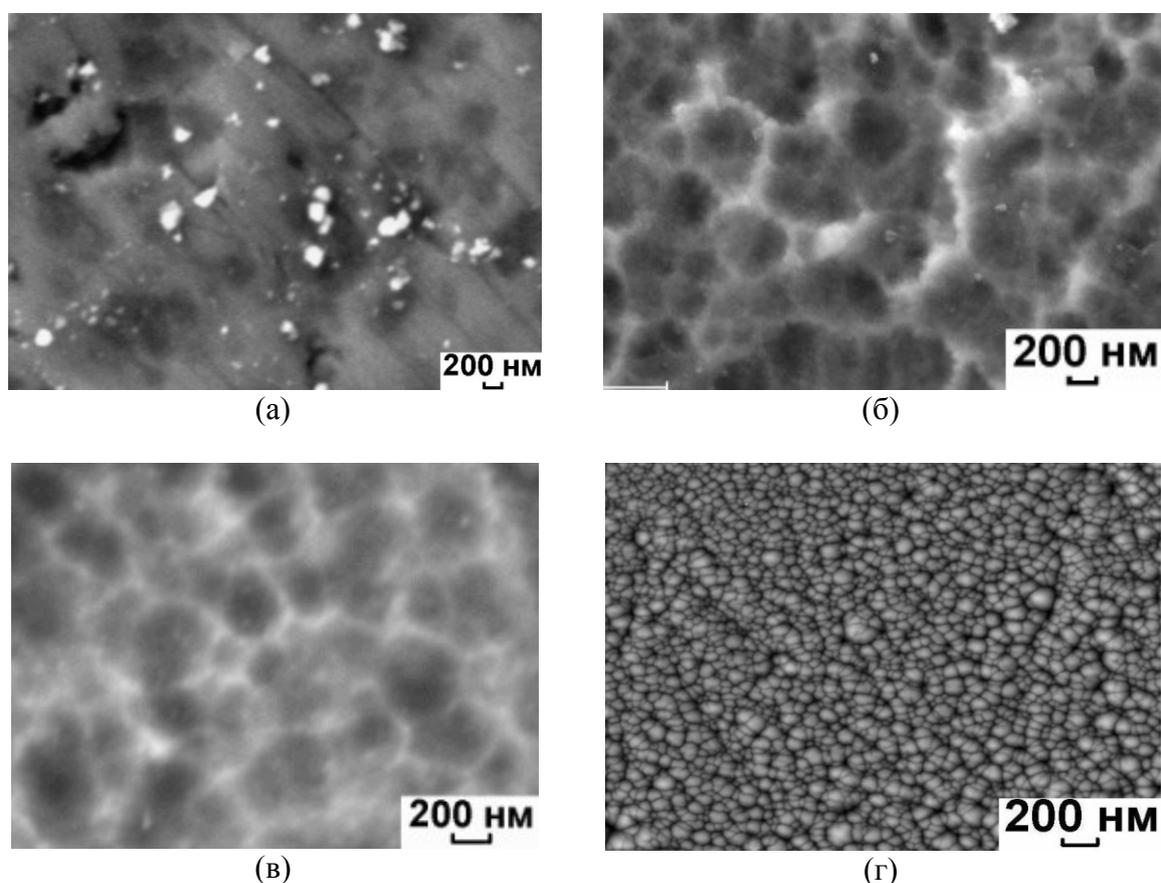


Рис. 2. Морфология пленок $Ti-Al-N$, сформированных ИМП: а) $N_2 = 7\%$; б) $N_2 = 10\%$; в) $N_2 = 11\%$; г) $N_2 = 12\%$

Микроструктура поверхности пленок $Ti-Al-N$, сформированных при различном содержании N_2 существенно различается. В условиях осаждения с минимальным содержанием N_2 в газовой смеси формируется пленка с поверхностной глобулярной ($7\% N_2$) (см. рис. 2а) и неравномерной крупноячеистой структурой ($10\% N_2$ и $11\% N_2$) с

размерами ячеек овальной формы 500–750 нм (см. рис. 2б, 2в). При дальнейшем увеличении содержания N_2 происходит первичное упорядочение пленки $Ti-Al-N$, о чем свидетельствует переход поверхностной ячеистой структуры в плотную равномерно зернистую структуру с минимальным размером зерен 5...45 нм (см. рис. 2г).

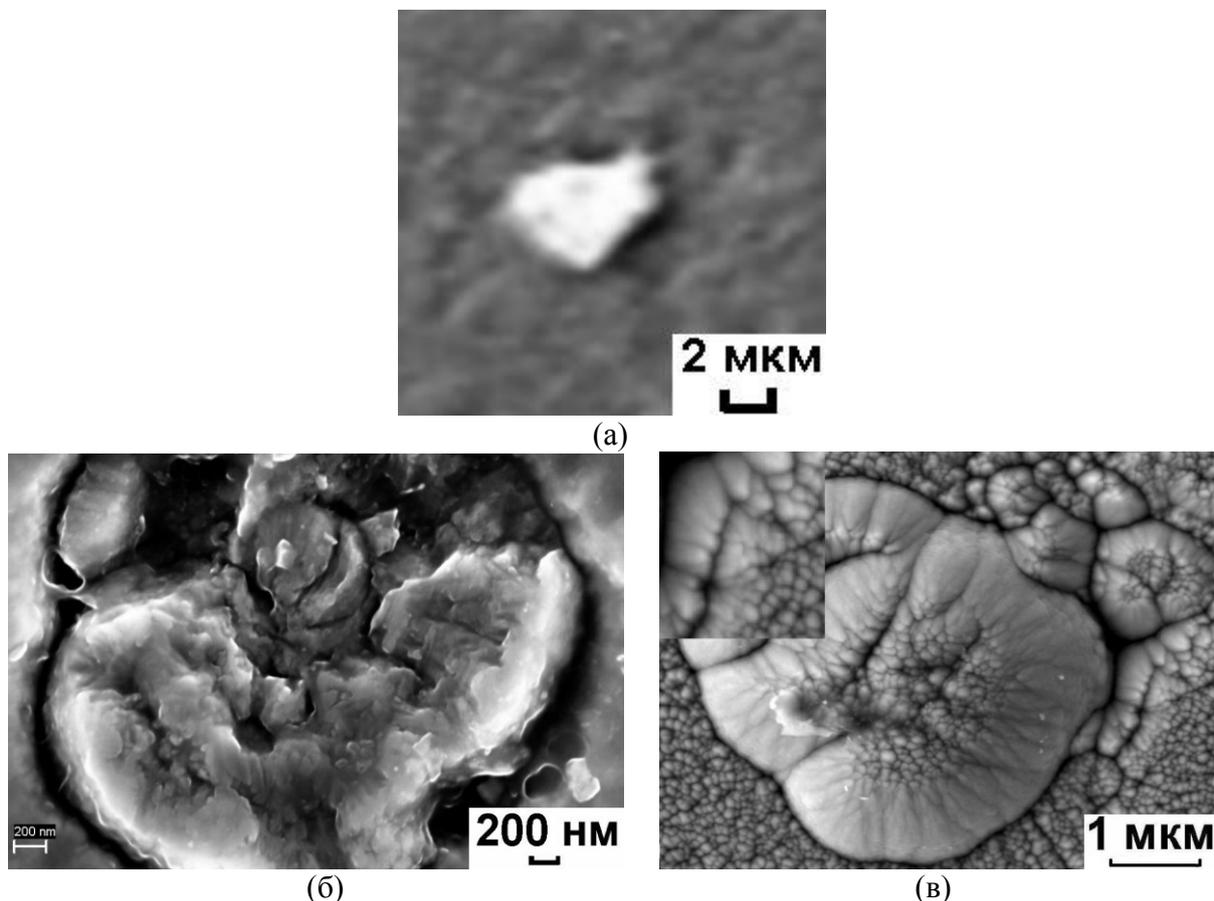


Рис. 3. 3D структурные образования на поверхности пленок $Ti-Al-N$, сформированных ИМП: а) 7% N_2 : 7,5 мкм; б) 10 % N_2 : 3,5 мкм; в) 12 % N_2 : 5 мкм

3D образования, формируемые на поверхности пленок $Ti-Al-N$ в зависимости от содержания азота в газовой смеси различаются по структуре и конфигурации. На поверхности пленки $Ti-Al-N$ с глобулярной структурой помимо беспорядочных 3D образований глобулярного строения (см. рис. 2а) образуются 3D образования с зернистой структурой с низкой когезионной прочностью (7% N_2) (см. рис. 3а). Многократное нарушение сплошности поверхности пленки $Ti-Al-N$ наблюдается в виде глубоких локальных разрушений поверхностных слоев (см. рис. 4а). Причинами формирования глобулярной структуры пленки $Ti-Al-N$ и нарушения ее сплошности может служить анизотропия скоростей

формирования пленки, вызванная неравновесными условиями осаждения, свойственными для ионно-плазменных методов.

На поверхности пленок $Ti-Al-N$ с ячеистой структурой (10% N_2 и 11% N_2) образуются единичные разрушенные поликристаллические образования (см. рис. 3б). Нарушения сплошности поверхности пленки наблюдается в виде глубоких локальных дефектов поверхностных слоев (см. рис. 4б, 4в). Формирование ячеистой структуры и дефектов поверхности обусловлено разнородными напряжениями в пленке $Ti-Al-N$, установленными в процессе рентгеноструктурного анализа.

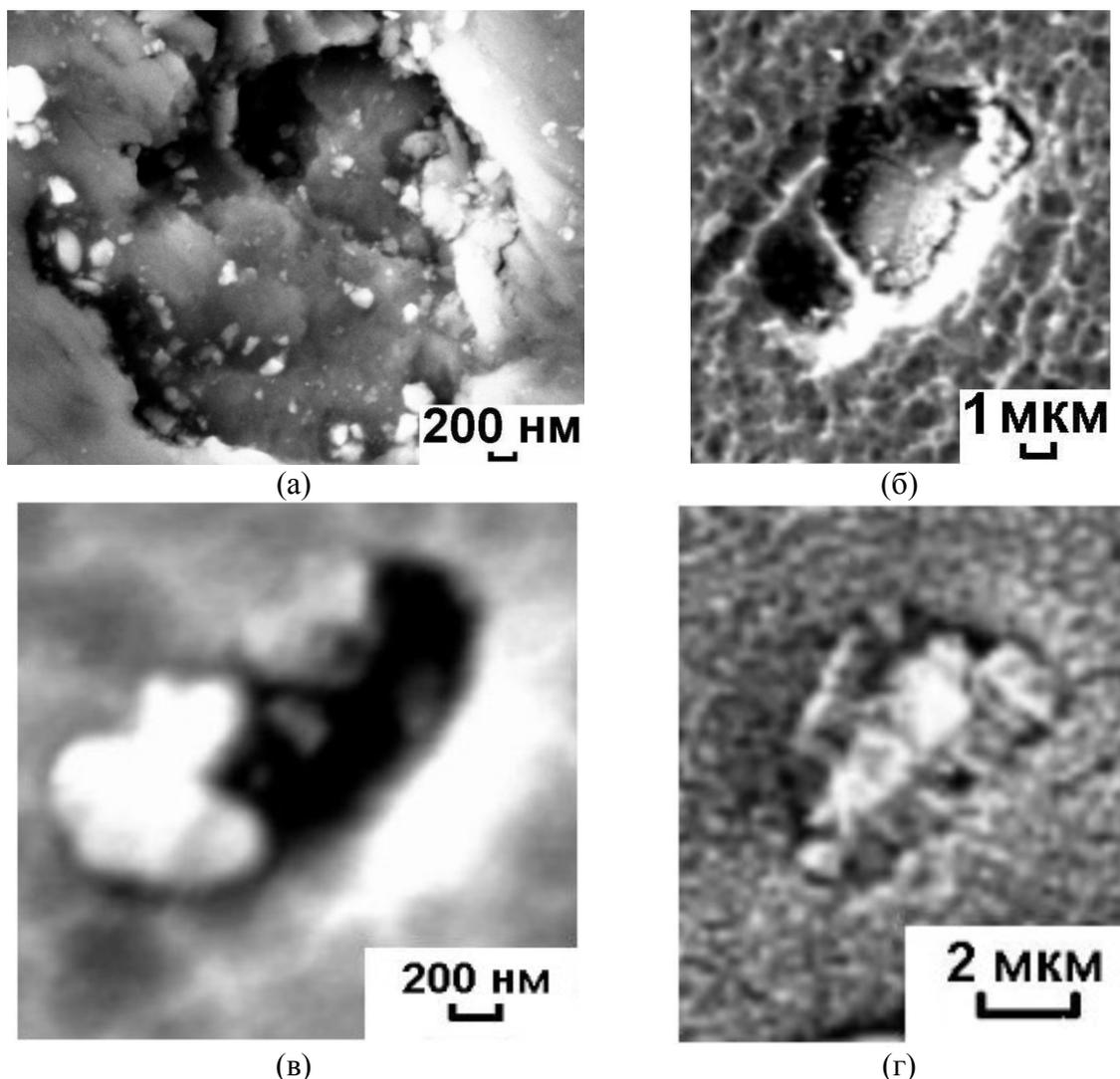


Рис. 4. Дефекты поверхности пленки $Ti-Al-N$, сформированных ИМР: а) 7% N_2 : 5 мкм; б) 10 % N_2 : 9 мкм; в) 11 % N_2 : 2 мкм; г) 12 % N_2 : 4,5 мкм

Уменьшение количества и размеров 3D образований (см. рис. 3в) и несплошностей поверхности (см. рис. 4г) наблюдается у пленок $Ti-Al-N$ с

зернистой структурой (12% N_2). 3D образования образованы в процессе коагуляции более мелких образований с аналогичной структурой.

Анализ результатов механических испытаний пленок $Ti-Al-N$ (см. Таблицу 2) и сопоставление их с полученными результатами структурных и рентгенофазовых исследований (см. Таблицу 1) показал, что пленки $Ti-Al-N$ с глобулярной структурой, минимальной объемной долей фазы $Ti_3-Al_2-N_2$ обладают низкими физико-механическими свойствами и показателями адгезии к подложке. Микротвердость и адгезия пленки $Ti-Al-N$ к подложке значительно улучшаются при содержании N_2 от 10% и выше вследствие увеличения в ней объемной доли фазы $Ti_3-Al_2-N_2$ пленки. Пленки с плотной мелкозернистой структурой и преобладанием в пленке фазы $Ti_3-Al_2-N_2$ (12% N_2) имеют лучшие физико-механические характеристики (см. Таблицу 2): высокие значения H/E и W_e (при средних для данных пленок $W_e = 70\%$ [3]), максимальную твердость и низкое значение модуля упругости. Полученный комплекс свойств свидетельствует о максимальной стойкости пленки к упругой деформации разрушения, минимальных напряжениях на границе пленка/подложка (соответствие низкого модуля упругости пленки $Ti-Al-N$ модулю упругости стальной подложки ($E = 205$ ГПа).

Таблица 2. Физико-механические характеристики пленок $Ti-Al-N$. Здесь E – модуль упругости, H/E – стойкость пленки к упругой деформации, H^3/E^2 – стойкость пленки к пластической деформации, W_e – упругое восстановление, SCR – показатель адгезии пленки к подложке

$N_2, \%$	Толщина пленки, мкм	$H_\mu, \text{ГПа}$	$E, \text{ГПа}$	H/E	H^3/E^2	$W_e, \%$	$SCR, \%$
7	2,5	16,0	252,5	0,068	0,06	30,4	19,4
10	2,5	28,6	294,0	0,102	0,45	56,4	0
11	2,5	32,0	296,7	0,115	0,79	64,1	0
12	3,5	40,2	305,9	0,14	1,27	73,0	0

Низкие механические характеристики пленки $Ti-Al-N$ с глобулярной структурой (7% N_2), объясняются низкой объемной долей тройной фазы $Ti_3-Al_2-N_2$ и неравномерностью строения пленки. Многократное увеличение микротвердости может быть вызвано рядом причин: уменьшением размера зерен до 5..45 нм, плотности пленки $Ti-Al-N$ и максимальной объемной долей гексагональной фазы $Ti_3-Al_2-N_2$.

4. Выводы

Установлено влияние содержания N_2 на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства пленок $Ti-Al-N$. В исследуемом интервале содержания N_2 происходит изменение соотношения объемных долей фаз с переходом от основной кубической фазы (111) TiN пленки, формируемой при 7% N_2 , к основной гексагональной фазе (107) $Ti_3-Al_2-N_2$, образуемой в пленке в интервале 10–12% N_2 , с уменьшением размеров ОКР до 5 нм.

Микроструктура пленки $Ti-Al-N$, с увеличением содержания N_2 , изменяется от глобулярной структуры до плотной равномерно мелкозернистой поверхностной структуры. Качественное изменение структурного состояния пленки $Ti-Al-N$ сопровождается уменьшением размеров и количества 3D образований и дефектов поверхности пленки.

Фазовые и структурные изменения в пленках $Ti-Al-N$, происходящие при увеличении содержания N_2 приводят к многократному росту микротвердости, увеличению адгезионной прочности пленки, стойкости к упругой и пластической деформации. Объяснением такого изменения свойств может служить наноэффект, присутствующий при размерах ОКР менее 10 нм.

Оптимальное значение содержания N_2 составляет 12%, при котором формируется менее напряженная пленка $Ti-Al-N$ с наилучшим сочетанием физико-механических свойств; минимальным размером зерна 5...45 нм, плотной зернистой структурой.

Научные исследования проведены в рамках НИР 01201274914 «Разработка технологии получения высокопрочных наноструктурных конструкционных низкоуглеродистых сталей с износостойкими наноструктурированными покрытиями» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Соглашение № 14.В37.21.1638.

Библиографический список:

1. **Astrand, M.** Deposition of $Ti_{1-x}Al_xN$ using bipolar pulsed dual magnetron sputtering / M. Astrand, T.I. Selinder, M.E. Sjöstrand // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – № 1-4. – P. 625-629.
2. **Barshilia, H.C.** Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering / H.C. Barshilia, K. Yogesh, K.S. Rajam // Vacuum. – 2009. – V. 83. – № 2. – P. 427-434.
3. **Benegra, M.** Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering / M. Benegra, D.G. Lamas, M.E. Fernández de Rapp, N. Mingolo, A.O. Kunrath, R.M. Souza // Thin Solid Films. – 2006. – V. 494. – № 2. – P. 146-150.

4. **Santana, A.E.** Thermal treatment effects on microstructure and mechanical properties of *TiAlN* thin films / A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze // *Tribology Letters*. – 2004. – V. 17. – № 4. – P. 689-696.
5. **Ipaz, L.** Improvement of mechanical and tribological properties in steel surfaces by using titanium–aluminum/titanium–aluminum nitride multilayered system / L. Ipaz, J.C. Caicedo, J. Esteve, F.J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – № 8. – P. 3805-3814.
6. **Кавалейро, А.** Наноструктурные покрытия / под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссон; пер. с англ. – М.: Техносфера, 2011. – 752 с.
7. **Каменева, А.Л.** Изучение стадий формирования поликристаллических пленок нитрида титана методом электродугового испарения в зависимости от концентрации азота в газовой смеси / А.Л. Каменева, Т.О. Сошина, Л.Н. Гусельникова // *Нанотехнологии функциональных материалов НФМ'10: сб. науч. тр.* – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, 2010. – С. 411-413.

УДК 538.9

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков

Саратовский филиал института радиотехники и электроники

им. В.А. Котельникова РАН

410019, Саратов, ул. Зеленая, 38

sfire3@mail.ru

Аннотация: Получены результаты исследований диэлектрических и оптических свойств композитов на основе наночастиц железа и его оксидов. Исследования проведены в температурном диапазоне 30–100°C на частотах 1 кГц и 1 МГц, а также на длинах волн 600–1000 нм.

Ключевые слова: *нанокompозит, наночастица, диэлектрические свойства, оптические свойства.*

Исследования диэлектрических свойств нанокompозитов на базе матрицы из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и их зависимостей от температуры, показали присутствие ряда температурных аномалий для материалов на основе наночастиц оксидов переходных металлов [1-5]. Существующие на сегодняшний день качественные модели их формирования подразумевают рассмотрение генерации носителей заряда в объеме наночастиц как источника возникновения полярных элементов в объеме полимерной матрицы. Следует также указать на то, что данные модели подразумевают возможность протекания подобных процессов в приконтактных образцах нанокompозита. При этом возникновение полярных элементов будет результатом захвата носителей, инжектированных в материал полимера из материала контактов, а не возникших на наночастицах в результате генерации.

Одним из вариантов материала на основе наночастиц оксидов переходных металлов, полученном в ходе исследований, стал нанокompозит ПЭВД- Fe_3O_4 . Целью проведенных исследований являлось определение вида зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры, определение влияния на их вид изменений концентрации стабилизируемых наночастиц, рассмотрение вопроса о влиянии на диэлектрические свойства изменения частоты, на которой проводятся измерения, и их зависимостей от температуры, а также определение вида зависимостей Коула-Коула для данных материалов.

Температурные измерения диэлектрических свойств проводились на частотах 1 кГц и 1 МГц в диапазоне температур 300–350K с помощью термостата, сопряженного с установками, основанными на цифровых измерителях LCR E7-8 и LCR E7-12, использовавшихся для получения данных о емкости и проводимости образцов на частотах 1 кГц и 1 МГц

соответственно. Исследования проводились с применением ячейки типа «сэндвич», размещаемой в нагревательной системе. Используемая система позволяла проводить изменения температуры со скоростями от 2 до 10K/мин.

В состав изучавшихся образцов нанокомпозитов входили материалы на основе наночастиц оксида железа Fe_3O_4 и диэлектрической матрицы из полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Концентрация наночастиц в исследовавшихся материалах лежала в пределах от 10 до 40 масс.%. Методика получения комплексной диэлектрической проницаемости, потерь и проводимости была аналогична описанной в работе [1]. Оценка параметров диэлектрической релаксации проводилась на базе теории Дебая с применением соотношения Дэвидсона-Коула [6] Все измерения проводились в открытой атмосфере.

На рис. 1 показаны зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости, полученные для образцов на основе матрицы ПЭВД с 10, 20, 30 и 40 масс.% наночастиц соответственно. Приведенные значения нормированы к величине, полученной при 45°C.

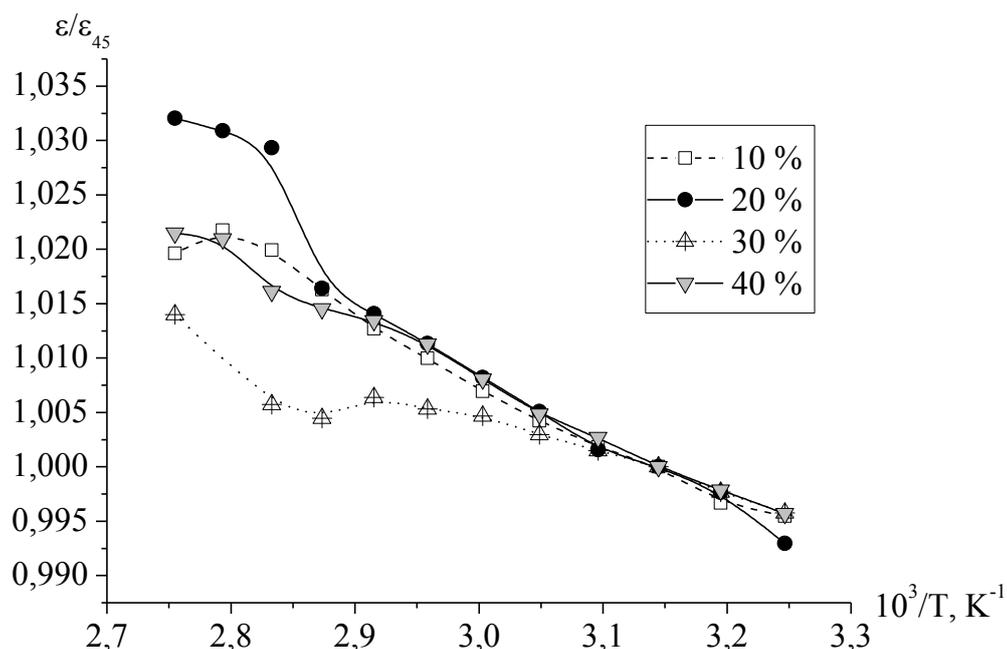


Рис. 1. Зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости (нормированной к значению при 45°C) от температуры для материала ПЭВД- Fe_3O_4 с различной массовой долей наночастиц на стадии нагрева

Как видно из приведенных данных, изменение концентрации наночастиц начинает оказывать влияние на вид зависимости только при температурах, больших 50°C. Вероятно, данный факт может объясняться тем, что энергия ионизации уровней, создаваемых наночастицами в

энергетической структуре материала матрицы не позволяет им оказывать влияние на наблюдаемые результаты до достижения определенных значений энергии. Кроме того, как следует из представленных данных, изменение свойств материалов с 20 и 30 процентным содержанием наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) практически не отличается.

На приведенном далее рисунке (см. рис. 2) показаны зависимости относительной величины диэлектрической проницаемости, полученные для образцов ПЭВД – 10 масс.% Fe_3O_4 на стадии нагрева, при частотах измерений 1 кГц и 1 МГц. Приведенные значения также нормированы к величине, полученной при $45^\circ C$. Как видно из представленных диаграмм, в данном случае наблюдается тот факт, что зависимости ведут себя подобно до температур порядка $50^\circ C$. Можно предположить, что при меньших температурах проявляются лишь свойства диэлектрической матрицы. Последняя, являясь общим элементом во всех рассмотренных случаях, обеспечивает одинаковое поведение температурных зависимостей. Следует также отметить, что абсолютные величины диэлектрической проницаемости для данных частот существенно различаются, и лишь переход к нормированным единицам нивелирует подобное различие.

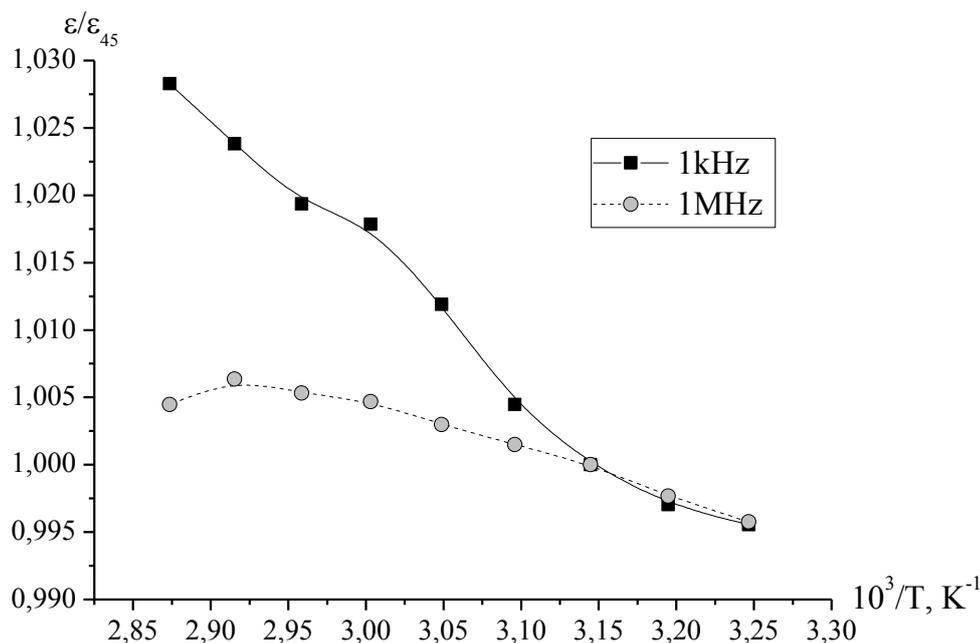


Рис. 2. Зависимости величины диэлектрической проницаемости от температуры, полученные для образцов ПЭВД – 10 масс.% Fe_3O_4 на стадии нагрева, при частотах измерений 1 кГц и 1 МГц. Приведенные значения нормированы к величине, полученной при $45^\circ C$

Температура, при достижении которой зависимости начинают проявлять различие для разных частот также, как и в случае зависимостей

ДП от температуры для материалов с разной концентрацией наночастиц, составляет приблизительно 50°C .

На рис.3 приведена диаграмма Коула-Коула для материала ПЭВД-20 масс.% Fe_3O_4 . Полученная диаграмма позволяет сделать ряд выводов. Согласно теории диэлектрической релаксации, развитой Дебаем [7], в случае присутствия в системе одного вида диэлектрических диполей (обладающих определенным временем релаксации), вид данной диаграммы должен представлять собой полуокружность. Как видно из приведенного результата, рассматриваемая система со всей очевидностью не относится к последнему случаю.

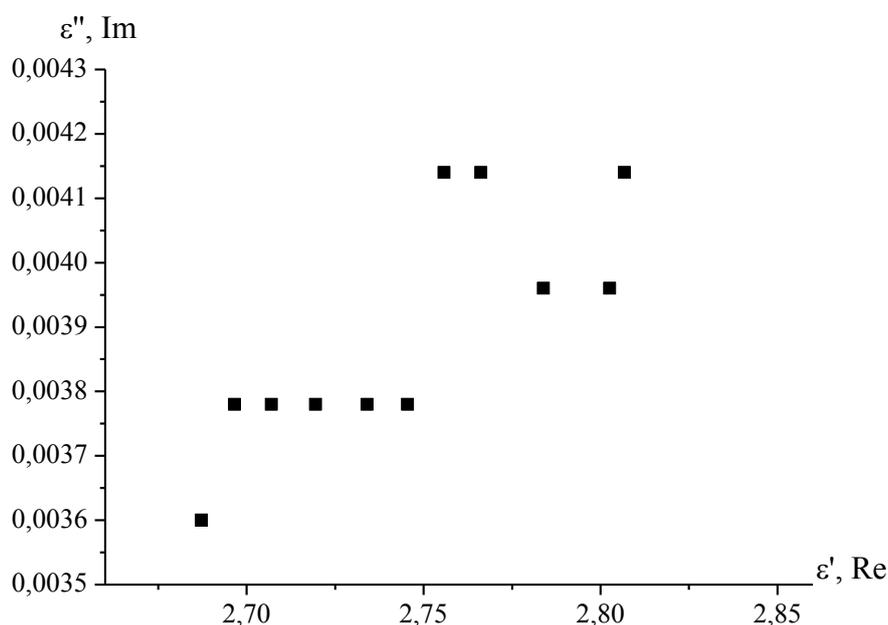


Рис. 3. Диаграмма Коула-Коула для образца ПЭВД- 20 масс.% Fe_3O_4

Влияние распределения времен релаксации сказывается в том, что зависимость комплексной величины ДП ϵ^* от частоты уменьшается; это можно учесть, используя выражение [6]

$$\epsilon^* = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_c - \epsilon_0}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где $0 < \alpha < 1$, ω – частота, τ – время диэлектрической релаксации. Исходя из последнего, диэлектрическая проницаемость при частоте $\omega = 0$ равна ϵ_c и при $\omega \rightarrow \infty$ равна ϵ_0 , а мнимая часть диэлектрической проницаемости пропадает. Таким образом, можно сказать, что параметр α отражает ширину спектра времен диэлектрической релаксации. На плоскости $\epsilon'\epsilon''$ диаграмма Коула-Коула в случае $\alpha \neq 0$ представляется дугой окружности.

Полученные результаты со всей очевидностью показывают, что в данном случае справедливо предположение, что параметр распределения

$\alpha \neq 0$. Т.е. система характеризуется не одним временем релаксации, а ей свойственен целый их спектр. Более того, характер полученной зависимости показывает, что система характеризуется весьма значительным набором данных величин, поскольку степень отклонения формы зависимости от полуокружности пропорциональна величине размытия функции распределения времен релаксации [5]. В случае рассматриваемого материала приведенная зависимость размыта настолько, что можно утверждать, что она получена для крайне неупорядоченной системы, характеризующейся значительным набором вариантов полярных элементов. Таким образом, полученные результаты показывают, что исследуемые материалы можно отнести к полярным.

Результат работы показывает, что управление видом температурных зависимостей посредством изменения концентрации стабилизируемых наночастиц возможно для исследованных материалов лишь в интервале температур от 50°C до температур, близких к плавлению материала (около 115°C).

В ходе работы также были исследованы спектры пропускания оптического излучения образцами на основе ПЭВД со стабилизированными в объеме наночастицами железа и его оксидов. Измерения проводились с помощью спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длин волн 600–1000 нм при комнатной температуре (см. рис. 4).

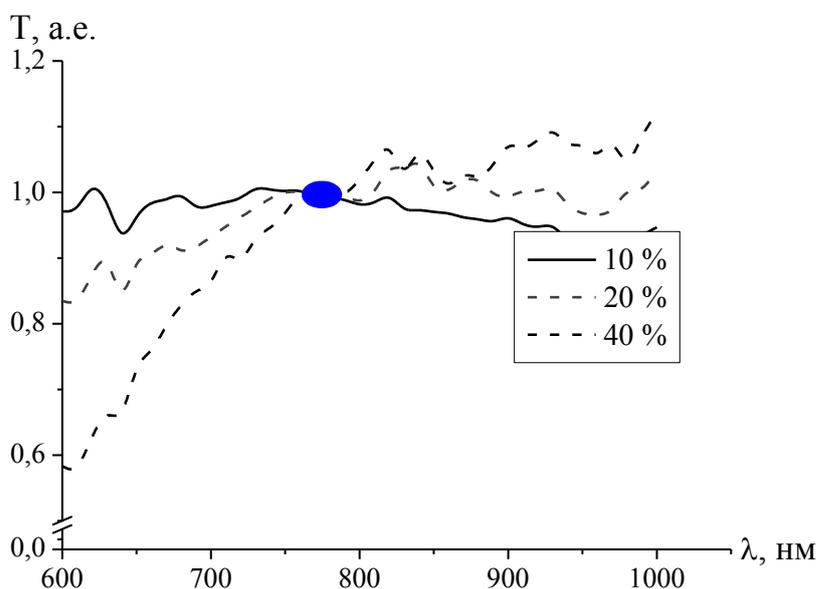


Рис. 4 Спектр пропускания видимого излучения композитов ПЭВД- Fe_3O_4 , нормированный к значению для ПЭВД

Полученные результаты приведены к значению пропускания чистого полиэтилена без стабилизированных наночастиц. Можно отметить две области спектра, разделенных точкой (длина волны 770 нм), в которой

величины пропускания света для нанокompозитного материала меньше (слева от точки) и больше (справа от точки) оптического пропускания чистого ПЭВД. Как видно из приведенных данных, при длинах волн излучения, меньших 770 нм увеличение концентрации стабилизированных в объеме наночастиц приводит к росту оптического поглощения и как, следствие, ухудшению пропускания света. В то же время, при больших длинах волн (больше 770 нм) повышение концентрации частиц наполнителя приводит к усилению проходящего излучения по сравнению с материалом чистой диэлектрической матрицы, что связано с ростом анизотропного рассеяния света крупными частицами вперед (теория Ми). Дело в том, что как показывают исследования распределения размеров наночастиц оксидов железа от их концентрации в матрице, с ростом концентрации растут и размеры наночастиц. Полученные результаты полезны при проектировании радио- и оптоэлектронных приборов, основанных на материалах, подобных изученным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00351).

Библиографический список:

1. **Ушаков, Н.М.** Термодиэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления / Н.М. Ушаков, А.Н. Ульзутуев, И.Д. Кособудский // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 12. – С. 65-69.
2. **Ушаков, Н.М.** Новые нанокompозиционные материалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники / Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин, К.В. Записис, В.И. Кочубей, А.Н. Ульзутуев // Радиотехника. – 2005. – №10. – С.105-108.
3. **Ульзутуев, А.Н.** Температурный фазовый переход в нанокompозитах на основе матрицы полиэтилена высокого давления / А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – Вып. 3. – С. 1-6.
4. **Ульзутуев, А.Н.** Тепловой гистерезис диэлектрических свойств в композитах на основе наночастиц оксидов и сульфидов переходных металлов в матрице полиэтилена высокого давления / А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков, И.Д. Кособудский // Письма в журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – Вып. 10. – С. 80-86.
5. **Ульзутуев, А.Н.** Исследование температурных зависимостей диэлектрических свойств металлополимерных композитных материалов на основе наночастиц оксида цинка, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления / А.Н. Ульзутуев, Н.М. Ушаков // Письма в журнал технической физики. – 2008. – Т. 34. – Вып. 19. – С. 73-78.
6. **Лущейкин, Г.А.** Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия. – 1988. – 158 с.
7. **Новиков, Г.Ф.** Явления переноса, электропроводность в диэлектриках. Учебное пособие к курсу лекций / Г.Ф. Новиков. – Воронеж: Изд-во Воронеж – Черноголовка, 2000. – 203 с.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ TiO
В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
НА ТИТАН И ТИТАНАТ БАРИЯ**

А.Р. Фадаиян, С.В. Проценко, А.П. Зажогин

*Белгосуниверситет, Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4
pcwco@rambler.ru, 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 увеличения доли как ионов титана в режимах абляции поверхности титанового сплава и керамики титаната бария сдвоенными лазерными импульсами, так и кластеров *TiO* при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на мишень.

Ключевые слова: радикалы *TiO*, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, многозарядные ионы, сдвоенные лазерные импульсы.

Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и осаждением на подложке настолько многофакторны, что не удастся получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы [1-4]. Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела, для целей создания новых материалов на поверхности подложки 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 [1], 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.

Основная цель работы состояла в исследовании влияния дополнительного лазерного импульса на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы титана и образования нанокластеров оксидов титана.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Для возбуждения плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер (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.

Динамика изменения ионного состава приповерхностной плазмы исследована методом многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из титана и титаната бария от энергии их (40–60 мДж) и изменения временного интервала между ними (0–20 мкс)

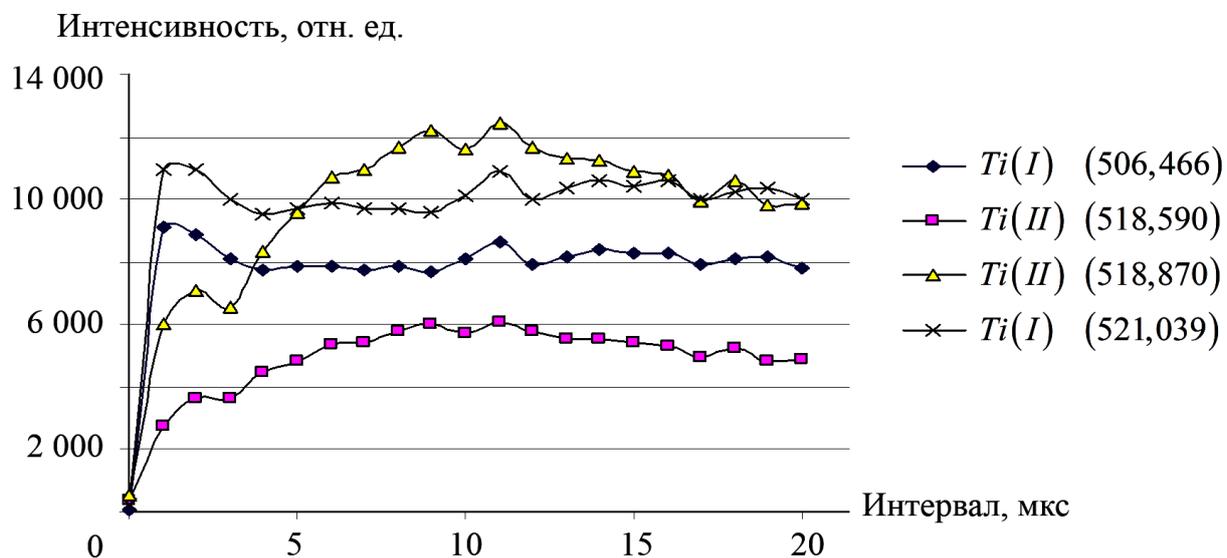


Рис. 1. Зависимость интенсивности атомных и ионных линий титана от интервала между импульсами

Для изучения эффекта действия второго импульса на процессы в приповерхностной плазме изучена динамика свечения атомных и ионных линий титана при различных временных интервалах между лазерными импульсами. В качестве типичного примера на рис. 1 приведены

зависимости интенсивности атомных и ионных линий от величины временного интервала между импульсами. Задержка первого импульса постоянна и равна 130 мкс и при энергии импульсов накачки 18 Дж энергии импульсов излучения равна 63,1 и 47,1 мДж соответственно. Размер пятна повреждения ≈ 50 мкм.

Как видно из приведенных данных интенсивность линий однозарядных ионов $Ti(II)$ достигает максимумами при временных интервалах между сдвоенными импульсами порядка 7–15 мкс, в то время как для нейтральных атомов – в интервале 1–4 мкс.

Наблюдаемое увеличение эмиссии ионизованных атомов $Ti(II)$ при точной фокусировке, может быть связано с возрастанием эффективности взаимодействия второго лазерного импульса с поверхностью мишени, приводящее к увеличению количества локально испаренного вещества и улучшению условий его возбуждения в присутствии нанокластеров и плазмы от первого импульса. При температуре лазерной плазмы в области искры порядка нескольких десятков эВ вещество атомизируется, ионизируется, возбуждаются практически все атомарные и ионные переходы. На первой стадии, совпадающей ко времени с действием на плазму излучения второго импульса лазера, лазерная искра имеет спектральные линии, принадлежащие многократно ионизованным атомам, в том числе и лежащим в рентгеновской области. После прекращения лазерного импульса на протяжении нескольких микросекунд плазма расширяется и остывает, и затем она излучает спектры нейтральных, одно-, двух-, трех ионизованных атомов в зависимости от элемента.

Следует отметить, что в связи с тем, что все процессы проходят в воздушной атмосфере естественно ожидать, что на каких то стадиях процесса возможно образование молекулярных комплексов титана с кислородом, азотом и т.д.

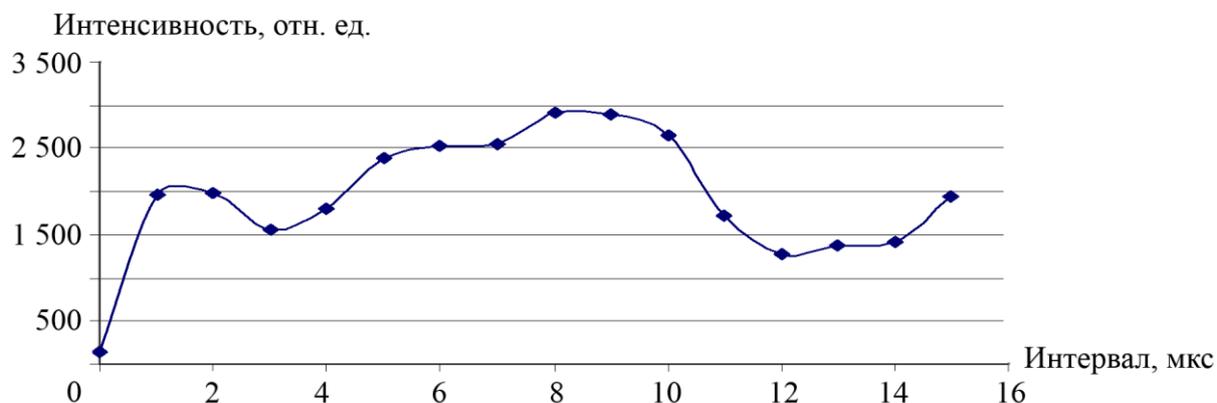


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии TiO (621,4 нм) от интервала между импульсами для энергии накачки 18 Дж

Динамика образования молекулы TiO , изучена по эмиссионным спектрам этой молекулы ($\lambda = 621,4$ нм) при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов [5]. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость интенсивности линии от интервала между импульсами и энергии накачки 18 Дж.

Как видно из рисунка наибольшая интенсивность полосы наблюдается при интервале между импульсами порядка 7–10 мкс, а наименьшая при одиночных импульсах (интервал 0 мкс). С использованием указанного интервала и энергии нами проведено исследование процесса образования радикалов TiO в зависимости от номера воздействующей пары импульсов на пластинку чистого титана и керамический образец титаната стронция. Данные проведенных исследований приведены на рис. 3.

Как видно из полученных данных процесс образования радикалов TiO для чистого титана особенно заметен с увеличением глубины кратера. Использование керамики в качестве мишени уменьшает число предварительных импульсов для получения более или менее постоянного потока радикалов TiO .

Как видно из рис. 4, процесс образования радикалов TiO при воздействии сдвоенных импульсов на чистый титан существенно увеличивается с увеличением энергии импульсов до 67 мДж (энергия накачки 18 Дж). А далее процесс замедляется. Для керамики начало появления радикалов TiO существенно отличается: заметное образование молекул наблюдается, начиная с энергии накачки 16–17 Дж.

Наличие резкого временного порога скорости образования однозаряженных ионов и молекул TiO 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 сдвоенными 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. Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования ионов и молекул по сравнению с одиночными или редко повторяющимися импульсами.

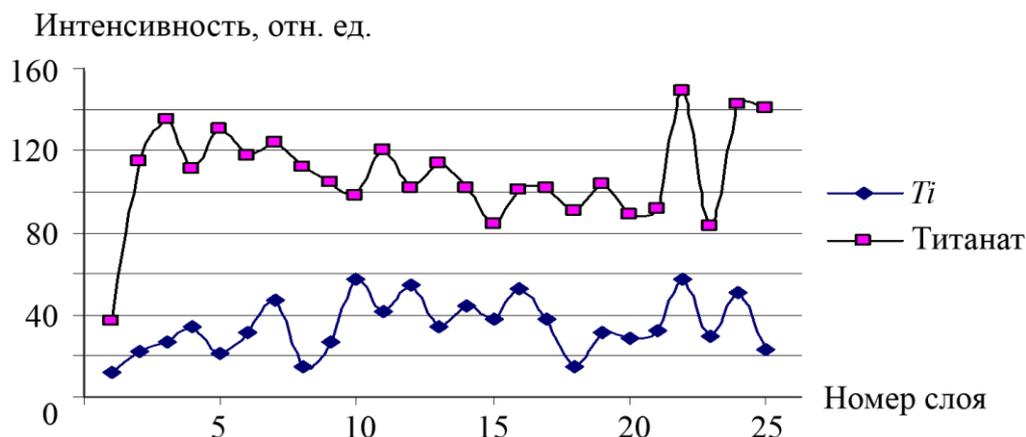


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы TiO (621,4 нм) от номера импульса (глубины) при воздействии последовательности импульсов на образцы чистого титана и титаната бария

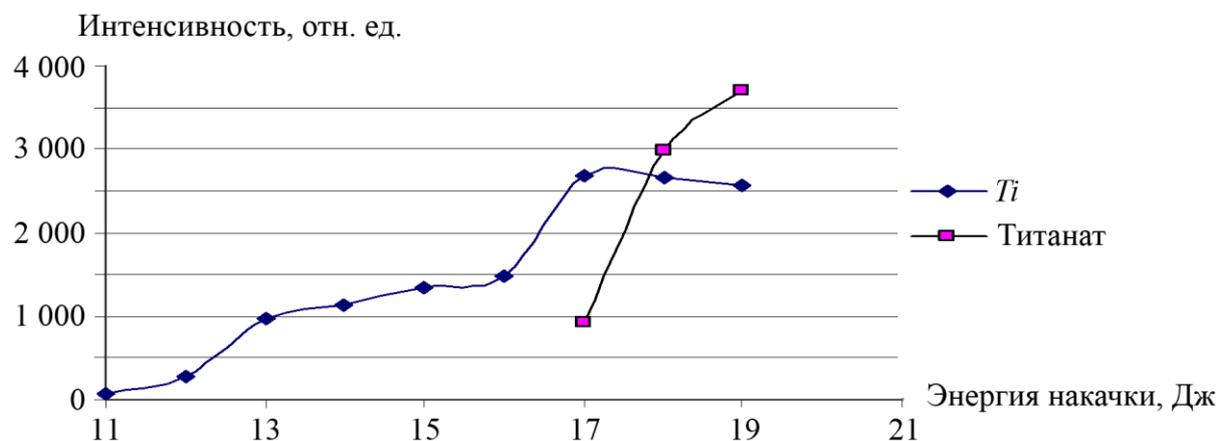


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы TiO (621,4 нм) от энергии накачки при воздействии последовательности 25 импульсов на образцы чистого титана и титаната бария

Выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности титановой мишени, при воздействии на нее последовательных сдвоенных импульсов (25 импульсов на точку) показали возможность контроля и управления степенью ионизации плазмы и образованием оксидов титана. Определены временные интервалы между импульсами (7–10 мкс) и энергии накачки,

обеспечивающие возможность получения максимальной интенсивности линий нейтральных и ионизированных атомов титана и оксидов титана.

Библиографический список:

1. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
2. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
3. **Кононенко, Т.В.** Импульсное лазерное напыление твердого углеродного покрытия при атмосферном давлении. / Т.В. Кононенко, В.И. Конов, Е.Н. Лубнин, Ф. Даусингер // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 3. – С. 189-191.
4. **Воробьев, В.С.** Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями / В.С. Воробьев // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – № 12. – С. 51-83.
5. **Hermann, J.** Analyses of gas-phase reactions during reactive laser ablation using emission spectroscopy. / J. Hermann, C. Dutuquet // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1999. – V. 32. – P. 2707-2713.

УДК 504.3.064.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ ПОЛИПИРРОЛА

М.М. Фалчари, Н.К. Плуготаренко

*Южный Федеральный Университет, 347928, Таганрог, ул. Чехова, 2
larina7566@yandex.ru*

Аннотация: В данной работе проводилось моделирование наноструктуры электропроводящих полимерных материалов на примере полипиррола. Реализация осуществлялась методами Ванга–Ландау и энтропического моделирования Монте-Карло на основе модели с фиксированным валентным углом. Для моделирования процесса полимеризации использовали алгоритм, основывающийся на принципах необратимой агрегации Идена.

Ключевые слова: *наноструктура, энергия Хартри-Фока, газочувствительные материалы, математическое моделирование, метод Монте-Карло, квантово-химические расчеты.*

1. Введение

Возросший в последние годы интерес к проводящим полимерам как перспективным материалам для молекулярной электроники стимулирует поиск методов получения тонких полимерных проводящих пленок и исследование их электрофизических и физико-механических свойств. К таким материалам относятся полимерные пленки полипиррола. Электропроводящие свойства полимеров определяются структурой, сформированной на первичной стадии синтеза материала. Поэтому актуальным является изучение наноструктуры материала, поиск факторов, влияющих на ее параметры. Для разработки моделей процессов формирования структуры полимерных материалов применяют квантово-химические расчеты и метод Монте-Карло (МК) [1].

2. Методы исследований

Среди методов моделирования полимеров можно выделить такие, как метод молекулярной динамики, квантовый метод и метод Монте – Карло. Методом молекулярной динамики называют метод математического моделирования, основанный на подходе усреднения по времени наблюдения. Квантовый метод – это метод, который является численным интегрированием многомерных интегралов, возникающих при решении уравнения Шрёдингера. Метод Монте–Карло – это метод моделирования, в основе которого лежит альтернативный (вероятностный) принцип определения средних значений.

В свою очередь метод Монте-Карло подразделяется на метод Метрополиса, энтропический метод моделирования, и метод моделирования Ванга–Ландау. Метод Метрополиса позволяет определить энергетически выгодную конфигурацию, метод энтропического моделирования учитывает вероятность энергетических состояний, а метод Ванга-Ландау решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний $\Omega(E)$.

Так как системы наноструктур полимерных материалов имеют грубый ландшафт потенциальной энергии с множеством локальных минимумов в присутствии сложных молекулярных компонентов, то их приходится модифицировать стандартными подходами. Эти подходы были предложены в прошлом десятилетии под общим названием обобщенных ансамблей МК. К ним относятся расширенный ансамбль МК и энтропическое моделирование. Алгоритм энтропического моделирования основан на следующем обстоятельстве. Совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями перехода, пропорциональными обратной плотности состояний $1/\Omega(E)$, мы получаем равномерное посещение всех энергетических состояний. Иными словами, подобрав вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний $\Omega(E)$. Алгоритм Ванга-Ландау решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода для получения требуемого при энтропическом моделировании равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний $\Omega(E)$ [1-5].

С использованием квантово-химического метода был проведен расчет структуры исходных частиц для синтеза полипиррола. В результате расчета были определены длины связей и углы между связями в молекулах, а также их энергия. На основании проведенного анализа сделан вывод о возможности рассмотрения полимерной цепи полипиррола как цепи с фиксированным валентным углом.

Данная механическая модель представляет собой неразветвленную цепь, с фиксированным углом, где конформация зависит от суммарной энергии торсионного взаимодействия. Модель является континуальной. Для создаваемого микроканонического ансамбля молекул полипиррола был выбран энтропический метод моделирования.

В качестве рабочих были взяты концентрации исходных частиц пиррола 0,66 моль/л и 0,33 моль/л. Количество мономеров составляло для всех опытов 10 000 частиц. Температура задавалась от 300К. Относительное отклонение гистограммы посещений различных энергетических состояний по методу Ванга-Ландау от равномерной не превышало 10%. Всего проводилось 6 серий экспериментов, в которых число МК-шагов постепенно увеличивалось. В качестве основного параметра макромолекулы полимера использовался среднеквадратичный радиус инерции R^2 .

Количество макромолекул в ансамбле

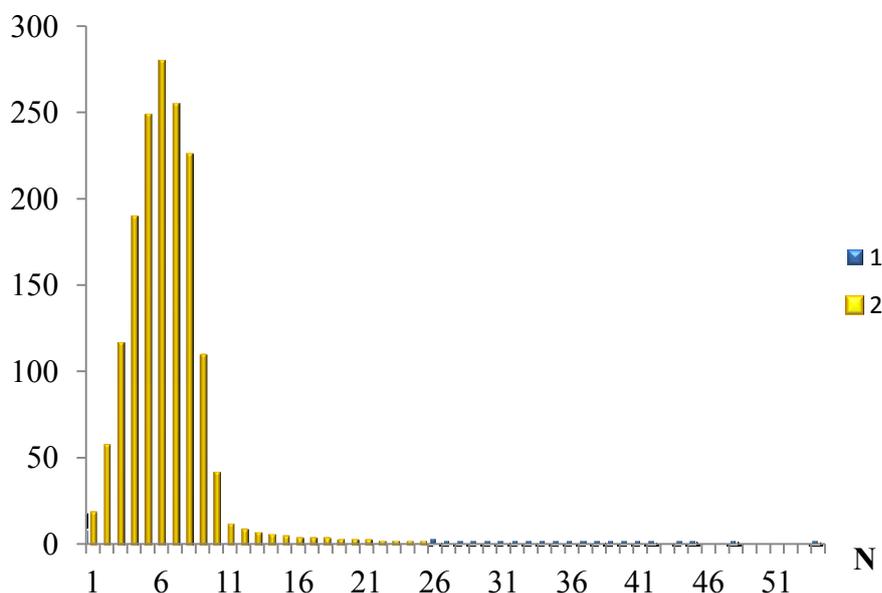


Рис.2. Плотность распределения макромолекул для числу мономерных звеньев в них при температуре 300К, концентрации пиррола 0,66 моль/л (1) и 0,33 моль/л (2)

На рис. 2 показана плотность распределения макромолекул для числу мономерных звеньев в них при температуре 300К для двух случаев. Видно, что для растворов с высокой концентрацией мономеров максимум сдвинут в сторону более высоких значений, т.е. образование молекул с большим числом звеньев более вероятно, функция более размыта. Также максимальный размер макромолекулы в случае большей концентрации выше. В менее концентрированном растворе получены циклические структуры полимеров.

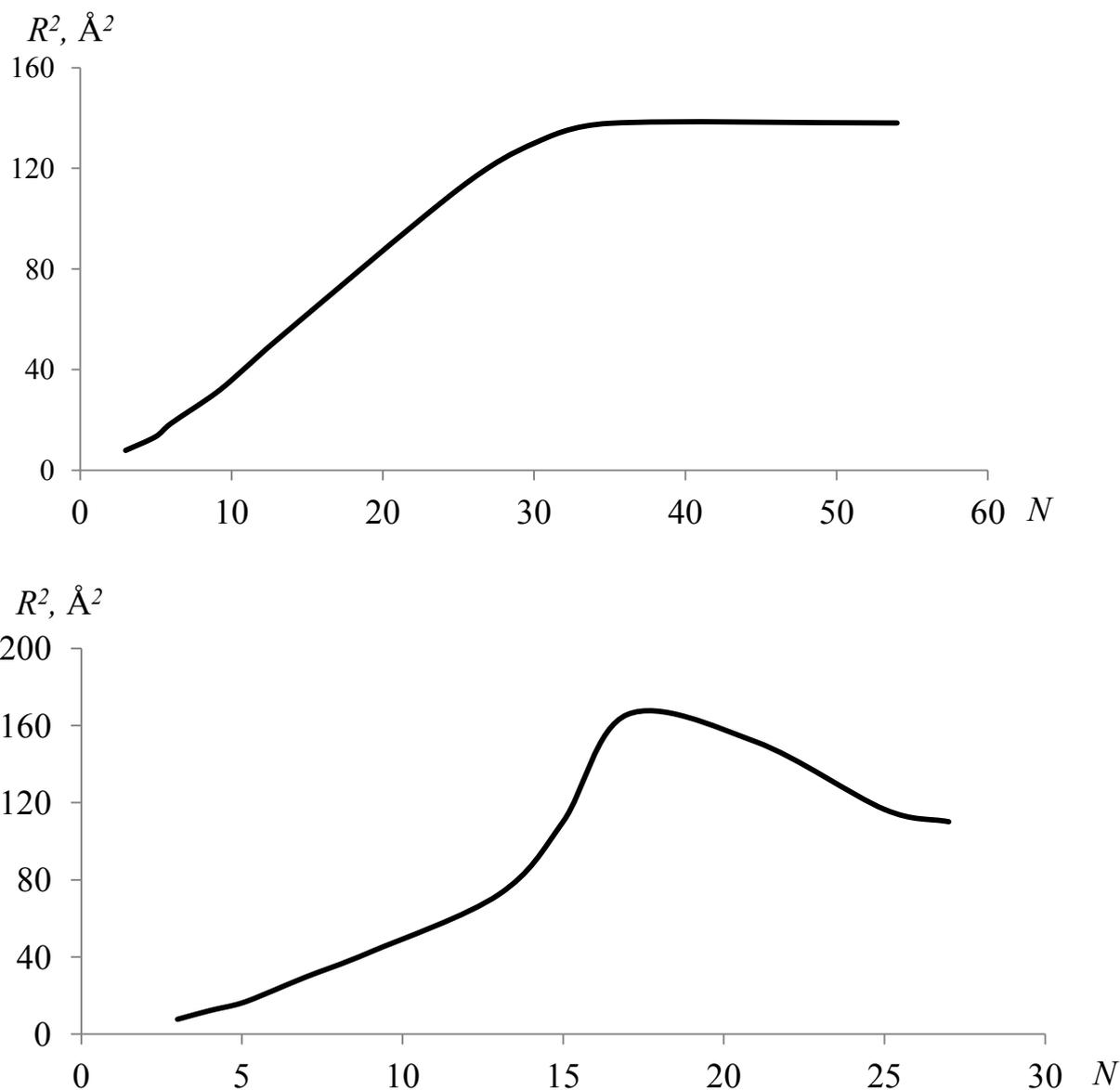


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от числа звеньев в полимерной цепи при температуре 300K, концентрации пиррола 0,66 моль/л (а) и 0,33 моль/л (б)

На зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от числа звеньев в полимерной цепи для различных концентраций мономеров в исходном растворе заметно наличие максимума (см. рис. 3б), это свидетельствует о том, что для молекул с высокими значениями количества звеньев, возможна реализация более выгодной конформации. Для систем с большей концентрацией мономерных частиц (см. рис 3а) такой тенденции не наблюдается.

Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры, приведенная на рис. 4 показала, что в системах с большей концентрацией скорость роста среднеквадратичного радиуса меньше, чем для систем с меньшей концентрацией.

Компьютерный эксперимент, отражающий процесс формирования наноструктуры показал, что повышение концентрации мономеров в исходном пленкообразующем растворе приводит к удлинению полимерной цепочки, увеличивая ее линейные размеры и предотвращая циклизацию (при концентрации пиррола 0,66 моль/л циклизации не происходит). Повышение температуры приводит к резкому увеличению длины полимерных цепочек, причем, чем меньше концентрации частиц, тем сильнее сказывается влияние этого фактора.

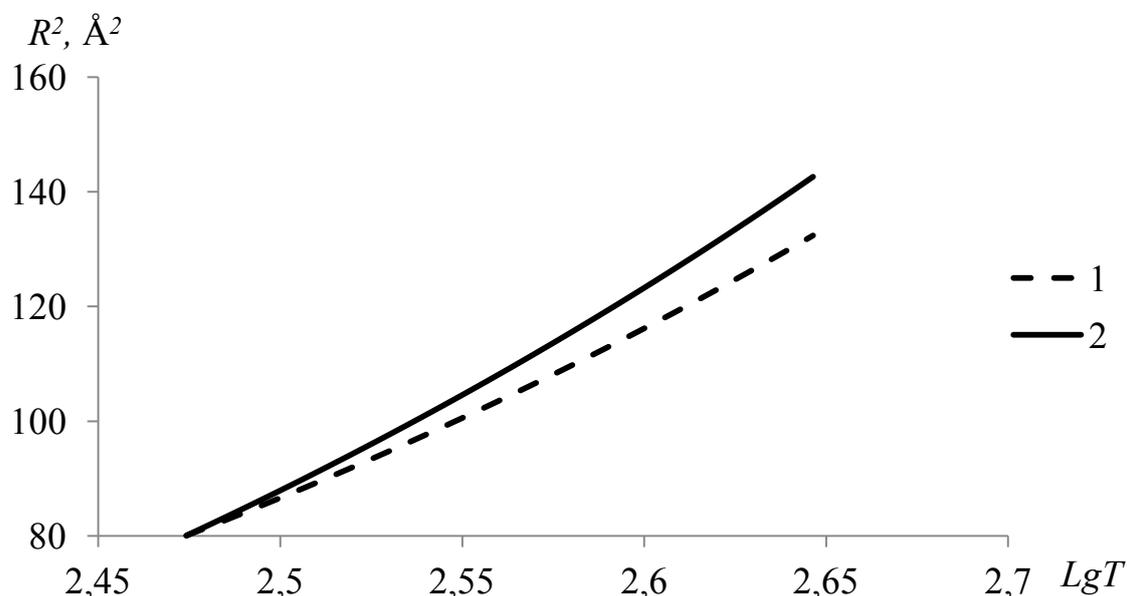


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры при концентрации пиррола 0,66 моль/л (сплошная линия) и 0,33 моль/л (пунктирная линия)

4. Выводы

Таким образом, разработав модель формирования наноструктуры полипиррола и проведя компьютерный эксперимент для ансамбля частиц с исходной концентрацией мономеров 0,66 и 0,33 моль/л была получена зависимость количества образовавшихся макромолекул от числа звеньев в цепи, показавшая, что количество звеньев в цепи с ростом концентрации растет. По виду зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от размера молекулы можно судить о том, что в случае с меньшей концентрацией реализуется возможность разворота макромолекулы в более энергетически выгодную конформацию, что приводит к образованию циклических структур.

Данная модель может быть использована при определении оптимальной исходной концентрации, при которой можно предотвратить появление циклических структур, с целью улучшения электропроводящих свойств материала.

Библиографический список:

1. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / под ред. В.А. Иванова, А.Л. Рабиновича, А.Р. Хохлова. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 696 с.
2. **Mitsutake, A.** Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers / A. Mitsutake, Y. Sugita, Y. Okamoto // *Biopolymers*. – 2001. – № 60. – P. 96-123.
3. **Мартемьянова, Ю.А.** Изучение конформаций одиночной жесткоцепной макромолекулы методом компьютерного моделирования / Ю.А. Мартемьянова, М.Р. Стукан, В.А. Иванов // *Вестник МГУ. Серия 3: Физика. Астрономия*. – 2005. – Т. 3. – С. 58-60.
4. **Semenikhin, O.A.** Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of poly-3-methylthiophene and polybithiophene in non-aqueous solutions: 1. Dark and light processes in systems with and without cathodic doping / O.A. Semenikhin, E.V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z.A. Rotenberg, V.E. Kazarinov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – V. 463. – P. 190-199.
5. **Yassar, A.** Conductivity and Conjugation Length in Poly (3 – methylthiophene) Thin Films / A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – P. 804-809.

УДК 621.778.1.014-426

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКЕ В ПРОЦЕССЕ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОТЯЖКИ

В.А. Харитонов¹, М.Ю. Усанов²

¹ МГТУ им. Г.И. Носова, Магнитогорск, пр. Ленина, 38

² МГТУ им. Г.И. Носова, филиал, Белорецк, ул. Косоротова, 6
barracuda_m@mail.ru

Аннотация: В работе показано что, такие методы как волочение и протяжка в роликовых волокнах не позволяют интенсивно измельчать зерно. Эффективным способом, измельчающим зерно, является радиально-сдвиговая протяжка. Приведены результаты моделирования радиально-сдвиговой протяжки.

Ключевые слова: проволока, наноструктура, монотонность деформации, волочение, протяжка, моделирование, радиально-сдвиговая протяжка, накопленная деформация.

Проволока находит самое широкое применение во всех отраслях промышленности, сельском хозяйстве и других сферах жизни и деятельности человека. Применяется она в виде как готовых изделий (электрические и телеграфные провода, проволока для армирования железобетонных конструкций промышленного и гражданского назначения, обвязочный и упаковочный материал и пр.), так и полуфабриката для производства целого ряда метизов [1].

Основным способом производства проволоки в настоящее время является волочение в монолитных волокнах. За тысячелетний путь развития волочение хорошо изучено теоретически, для его реализации освоено промышленное производство оборудования. Несомненными преимуществами волочения круглой проволоки в монолитных волокнах, обеспечивающих конкурентоспособность процесса, несмотря на весьма длительный «цикл жизни» являются схемы деформации по системе «круг-круг» и простота конструкции инструмента.

Для измельчения структуры большое значение имеет применяемая схема деформирования, зависящая от схемы нагружения, предопределяющей траекторию деформации материала. По длине траектории оценивают степень деформации, по кривизне - характер процесса [2]. Высокими конструкционными, функциональными и технологичными свойствами обладают металлы с наноструктурой, с размером зерен менее 100 нм [3].

Траектория с малой кривизной свойственна монотонным процессам, в которых главная ось тензора деформации не поворачивается относительно координатных осей, связанных с образцом. С увеличением кривизны или изломов траектории немонотонность возрастает [2].

При волочении заготовка вытягивается в одном направлении - вдоль продольной оси, и в этом случае повороты главной оси тензора деформации относительно этого направления незначительны, что позволяет отнести этот процесс к квазимонотонным. В металлах при квазимонотонной деформации образуется ярко выраженная аксиальная текстура [2].

Волочение (протяжка) в роликовых волоках повышает равномерность деформации по сечению проволоки и тем самым, ее пластические свойства, особенно если осуществлять деформацию по системе «круг–круг». Однако используемые в практике системы калибров «круг–фасонное сечение-круг» значительно усложняют конструкцию роликовых волок и увеличивают количество деформирующих роликов.

Посредством методов интенсивной пластической деформации (ИПД) можно получать металлы и сплавы с субмикроструктурной и нанокристаллической структурой и, вследствие этого, с перспективными для практики физико-механическими свойствами.

Методы ИПД, такие как равно-канальное угловое прессование, кручение под высоким квазигидростатическим давлением, всесторонняя ковка и другие - это немонотонные процессы деформирования. В этих методах инструментом активно задается переменная по величине и направлению скорость деформирования, соответственно, изменяется направление вытяжки материала и положение следа тензора деформации по отношению к системе координат, связанной с заготовкой. Течение материала в этих условиях приобретает ротационный («вихревой») характер [2]. Методы ИПД носят в основном дискретный характер и ими практически невозможно получать длинномерные изделия в промышленных масштабах.

Одним из эффективных методов деформации сочетающих формоизменение и интенсивное структурообразование является радиально-сдвиговая прокатка, которая определяется как частный случай винтовой прокатки в области больших углов подачи и применяется для производства круглого проката, прутков и заготовок [4]. Однако, радиально-сдвиговую прокатку практически невозможно применять при производстве проволоки.

На кафедре машиностроительных и металлургических технологий МГТУ им Г.И. Носова был предложен способ, получивший название радиально-сдвиговая протяжка (РСП) [5]. Радиально-сдвиговая протяжка осуществляется деформацией ее тремя не приводными роликами, расположенными под углом 120° друг к другу и повернутыми на угол подачи, путем приложения к проволоке (катанке) переднего тянущего усилия без вращения обрабатываемой проволоки. Каждый ролик имеет

рабочий конус и калибрующий пояс.

Для изучения процесса РСП было проведено моделирование в программном комплексе Deform 3D. В качестве исходной заготовки использовалась круглая катанка из стали марки 80 диаметром 16,0 мм, которую протягивали на диаметр 10,0 мм по следующему маршруту: 16,00 → 14,25 → 12,85 → 11,73 → 10,80 → 10,00 мм. Моделирование проводилось с некоторыми упрощениями и допущениями:

- протяжку считали холодной (принималась температура заготовки 20°C);
- трение по всей поверхности контакта с рабочими роликами подчинено закону трения по Зибелю, при этом коэффициент трения постоянен по всей контактной поверхности;
- рабочие ролики рассматривались как абсолютно жесткие тела;
- угол подачи роликов 20°;
- угол конической части роликов 4°.

Для лучшего понимания и анализа процесса РСП одновременно с ним был смоделирован процесс волочения в монолитной проволоке по такому же маршруту. Процесс волочения на данный момент хорошо изучен теоретически и практически. Волочение проводилось с полууглом волоки 4°.

Для моделирования формоизменения заготовки по середине заготовки наносилась лагранжева сетка с размером ячеек 1×1 мм (рис. 1а).

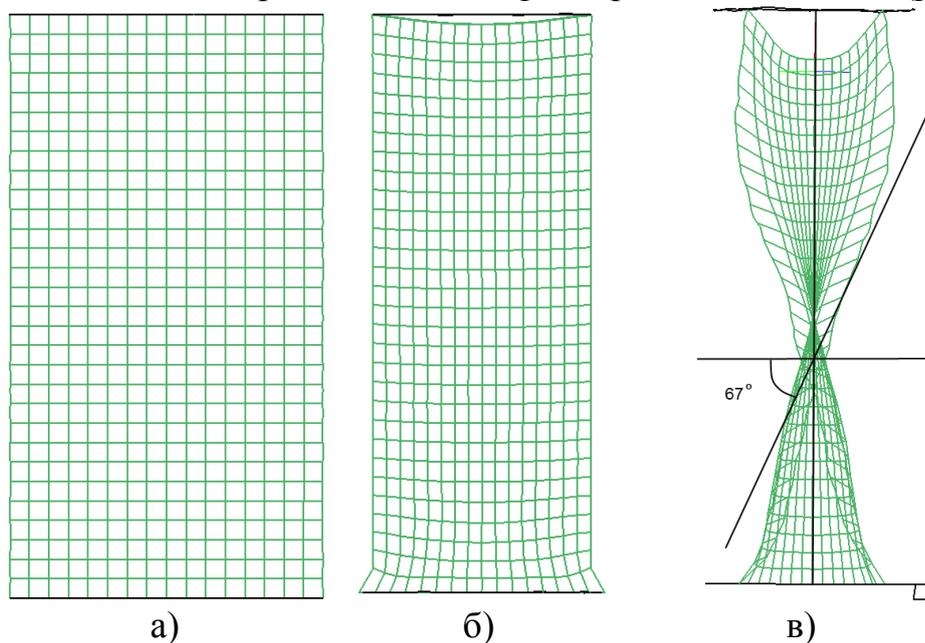


Рис. 1. Изменение исходной сетки (а) при волочении (б) и радиально-сдвиговой протяжке (в)

После первой протяжки сетка в процессе волочения вытягивается в продольном направлении и уменьшается в поперечном (рис. 1б).

В процессе РСП сетка закручивается и так же как при волочении вытягивается в продольном направлении и уменьшалась в поперечном (рис. 1в).

В процессе РСП сетка закручивается на меньший угол (т.е. плотность навивки становится выше) и «витки» становятся как бы ближе друг к другу. Угол скручивания после пятой протяжки стал 52° . Траектория течения металла после РСП будет выглядеть как «пружина», навитая относительно центра проволоки, в отличие от процесса волочения, где структура вытягивается вдоль оси волочения (рис. 2). При РСП удлинение винтовой линии «компенсируется ее сжатием» (подобно виткам сжимаемой пружины), причем настолько, что проекция винтовой линии на ось остается неизменной.

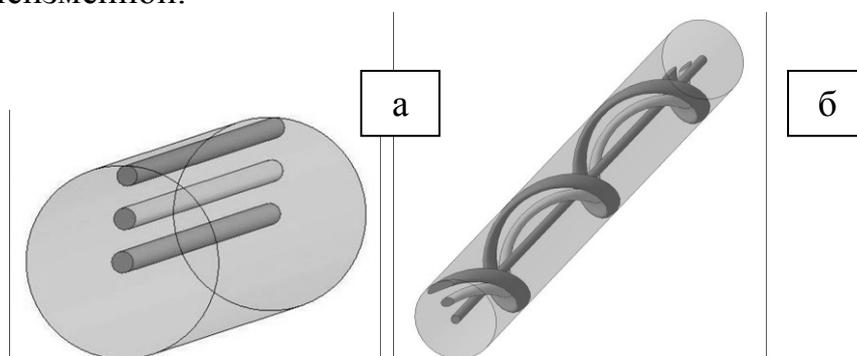


Рис. 2. Траектории течения металла: а – волочение, б – РСП

Как видно из рис. 2б после РСП внешние слои получают большее удлинение за счет геликоидального течения в отличие от простого процесса волочения (см. рис.2а).

Истинная величина деформации при РСП определяется согласно [6] по изменению угла между образующей поверхности проволоки и плоскостью поперечного сечения. При этом логарифмическая деформация скручивания представляет собой логарифм отношения этого исходного углового размера (90°) к конечному: $e_k = \ln(90^\circ / \gamma)$, где γ – угол подъема винтовой линии (рис. 3).

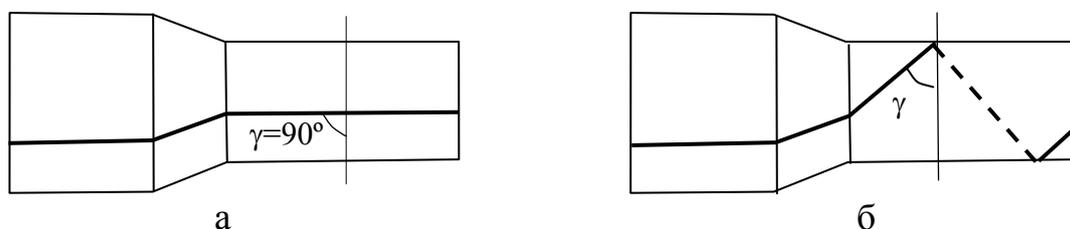


Рис. 3. Характер изменение угла скручивания γ : а – при волочении, б – при РСП

Величина накопленной деформации определяется по формуле [7]:

$$e = 2 \ln(d_0/d) + \ln(90^\circ / \gamma). \quad (1)$$

Здесь d_0, d – значение диаметра проволоки до и после деформации. Значения углов подъема винтовой линии после РСП по проходам будут соответственно: 67–63–57–54–52 градусов. Накопленная степень деформации после волочения составит 0,94 и 1,49 после РСП.

В работе [3,8] показано, что расстояние между пластинками цементита S непрерывно уменьшается при увеличении суммарной степени деформации или межпластинчатое расстояние уменьшается пропорционально диаметру проволоки d , причем $S/S_0 = d/d_0$ (S_0 – межпластинчатое расстояние при начальном диаметре проволоки d_0). Это соотношение дает экспоненциальную зависимость между S и интегральной деформацией удлинения e : $1/S = (1/S_0) \exp(e/2)$. Например, в исходной заготовке межпластинчатое расстояние составляет 180 нм. После волочения межпластинчатое расстояние станет 112,5 нм, а после радиально-сдвиговой протяжки – 87,2 нм.

Нами в рамках данной работы показано, что радиально-сдвиговая протяжка, по сравнению с волочением в монолитных волокнах, при равных степенях линейной деформации, обеспечивает более интенсивное накопление сдвиговой степени деформации, и тем самым обеспечивает получение ультрамелкозернистой и наноструктуры.

Библиографический список:

1. **Битков, В.В.** Технология и машины для производства проволоки / В.В. Битков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 343 с.
2. **Утяшев, Ф.З.** Современные методы интенсивной пластической деформации: учебное пособие / Ф.З. Утяшев. – Уфа: УГАТУ, 2008. – 313 с.
3. **Валиев, Р.З.** Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398с.
4. **Потапов, И.Н.** Технология винтовой прокатки / И.Н. Потапов, П.И. Полухин. – М.: Металлургия, 1990. – 344 с.
5. **Харитонов, В.А.** Совершенствование режимов деформации и инструмента при волочении круглой проволоки // В.А. Харитонов, А.Ю. Манякин, М.В. Чукин и др. – Магнитогорск : Магнитогорский ГТУ им.Г.И.Носова, 2011. – 174 с.
6. **Пат. 2038175 Российская Федерация, МПК В21В1/02, В21В19/00.** Способ получения прутков из легированных металлов и сплавов / Галкин С.П., Карпов Б.В., Михайлов В.К., Романцев Б.А., заявитель и патентообладатель. – № 93019863/02; заявл. 16.04.1993; опубл. 27.06.1995, Бюл. 1995, № 18. – 3 с.
7. **Иванов, М.Б.** Теплая поперечно-винтовая прокатка в валках конической формы как метод интенсивной пластической деформации / М.Б. Иванов, А.В. Пенкин, Ю.Р. Колобов и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 9. – С. 13-18.
8. **Embury, J.D.** The structure and properties of drawn pearlite / J.D. Embury, R.M. Fisher // Acta Metallurgica. – 1966. – V. 14. – № 2. – P. 147-159.

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

**СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ
И АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ
ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ**

Н.Х. Чинь, М.П. Патапович, Фам Уиен Тхи, А.П. Зажогин

*Белгосуниверситет, Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4
ngochoangch10@yahoo.com, zajogin_an@mail.ru*

Аннотация: Проведены исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей кальция и алюминия, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать количеством и составом кластеров оксидов металлов.

Ключевые слова: *импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, оксиды металлов, сдвоенные лазерные импульсы.*

В настоящее время большое внимание уделяется алюминатам щелочно-земельных металлов и в частности алюминатам кальция. Материалы на их основе характеризуются высокой яркостью, долгим временем послесвечения, хорошей химической стабильностью, высокой механической прочностью. Промышленная технология получения алюминатных материалов связана с твердофазным спеканием солей (или оксидов) металлов, при этом требуются большие энергетические затраты, а полученный продукт не всегда соответствует высоким требованиям, предъявляемым к люминесцентным веществам. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ +Nd³⁺ (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.

Динамику развития процессов абляции и приповерхностного

образования плазмы исследовали при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на анализируемую поверхность образцов высушенных капель водного раствора хлоридов кальция и алюминия. Энергия импульсов излучения – 58 и 42 мДж (первый и второй импульсы, соответственно), временной интервал между сдвоенными импульсами – 8 мкс. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Смесь водных растворов хлоридных солей кальция и алюминия были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел при нанесении растворов на подложку. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 5–10 нм. Для изучения влияния диаметра образцов на интенсивность линий катионов нами были использованы образцы диаметром 6 и 20 мм.

Образцы готовили по следующей методике. Каплю раствора хлорида металла определенной концентрации (0,01; 0,05; 0,1; 0,2% и 0,5% по металлу) наносили на поверхность бумажного фильтра (черная лента) диаметром 6 мм с помощью микропипетки. Объем капли составлял 10 мкл. Время сушки при температуре 50°C и относительной влажности воздуха 30–35% примерно 5 мин.

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость интенсивности линий кальция от концентрации в спектрах высушенных капель при добавке соответствующих хлоридов. Анализ по диаметру капли в анализируемых образцах проводили в 8 точках.

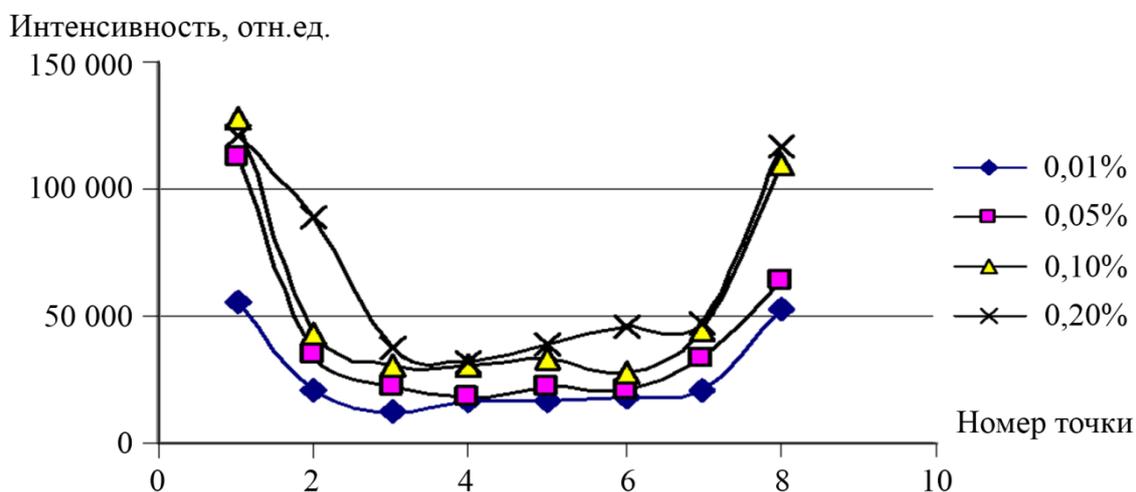


Рис. 1 Зависимость интенсивности линий кальция $Ca II$ ($\lambda = 393,239$ нм) от концентрации катиона. Диаметр капли 6 мм

Как видно из приведенных графиков, наблюдается явное увеличение концентрации по краям капли. Очевидно, это обусловлено миграцией солей по капиллярам фильтра при высыхании водного раствора. По краям

интенсивность высыхания больше и, следовательно, раствор постепенно, по мере высыхания передвигается на край, увеличивая тем самым концентрацию катионов у края капли.

Для более детального исследования процессов миграции кальция и алюминия в высохших каплях растворов изучено влияние размера фильтра на распределение макроэлементов. Использовали фильтр диаметром 20 мм. Экспериментальные данные приведены на рис. 2 (концентрация кальция 0,1%). Анализ по диаметру пробы проводили в 30 точках.

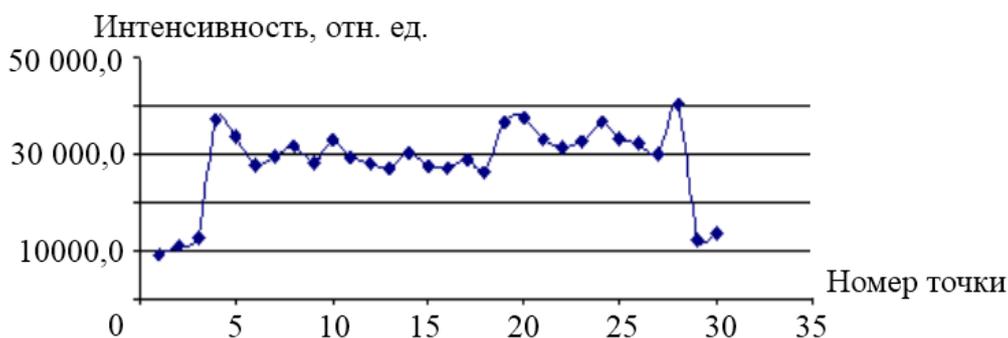


Рис. 2. Интенсивности ионной линии $Ca II$ ($\lambda = 393,239$ нм) в спектрах образцов на фильтре диаметром 20 мм

Как видно из рисунка, раствор кальция в данном случае распределяется более равномерно, практически по всей большей площади образца.

Для практического использования методов лазерного получения оксидов металлов при воздействии сдвоенных лазерных импульсов излучения желательнее иметь значительно меньшие мишени. Согласно [1] значительно уменьшить размер площади распространения катионов можно используя анионы осадители. В качестве осадителей для хлоридов кальция и алюминия использовали моно-, ди- и ортофосфаты калия, поскольку фосфаты этих металлов обладают ограниченной растворимостью и вполне удовлетворяют требованиям осадочной хроматографии [1]. Растворимость S фосфатов в воде резко падает с увеличением числа замещенных металлом атомов водорода, например, для солей кальция: $Ca(H_2PO_4)_2$ — 1,5 г / 100 г H_2O ; $CaHPO_4$ — 0,02 г / 100 г H_2O и $Ca_3(PO_4)_2$ — $8 \cdot 10^{-4}$ г / 100 г H_2O . Трехзамещенные фосфаты большинства металлов, за исключением щелочных, в воде практически не растворяются. Для отдельного и совместного удержания солей кальция, алюминия в качестве анионов осадителей элементов использованы разнообразные фосфаты калия.

Методика подготовки: вышеуказанные фосфаты наносились в первую очередь на образец, затем он высушивался и поверх наносился раствор хлоридов кальция и алюминия. Результаты экспериментальных

исследований приведены на рис. 3. Из приведенных графиков видно, что наблюдается определенная закономерность пространственного распределения макроэлементов от вида фосата. Без использования анионов осадителей соли распределяются практически по всей площади образца (см. рис. 2). При введении фосфатов концентрация макроэлементов в центральной части мишени заметно начинает увеличиваться (см. рис. 3а и 3б). Особенно это заметно при использовании в качестве осадителя ортофосфата калия.

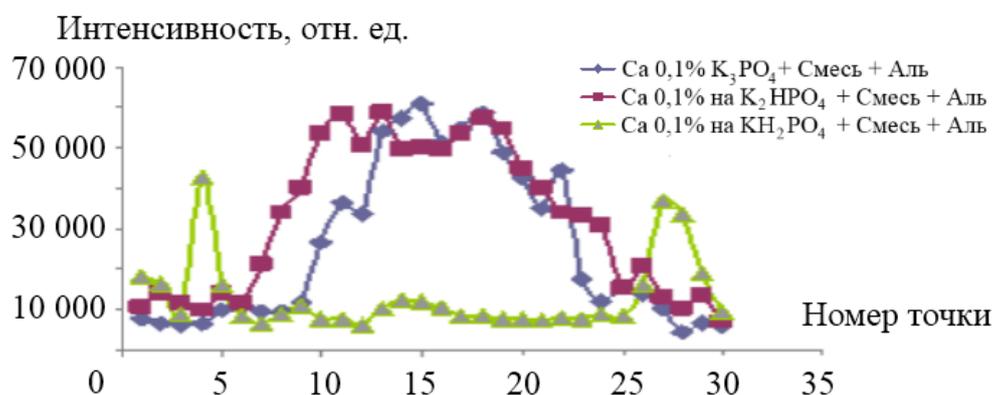


Рис. 3а. Зависимость интенсивности линий Ca ($\lambda = 393,367$ нм)

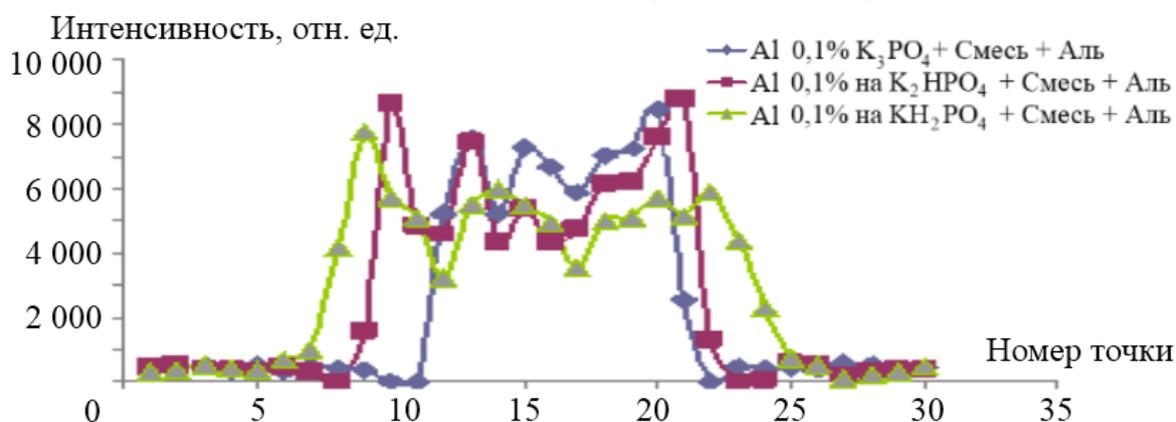


Рис. 3б. Зависимость интенсивности линий Al ($\lambda = 396,153$ нм)

Образование оксидов алюминия и кальция в приповерхностной лазерной плазме на качественном уровне можно объяснить следующим образом [2]. Вблизи поверхности образца с сухим остатком солей, содержащих в качестве компонентов металлы, пробой факела эрозионных металлических атомарных паров и нанокластеров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения над значением, необходимым для образования факела [2-4]. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах, – нагрев и испарение аэрозольных частиц. Большинство авторов рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий повторный пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [4-6]. 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 [6]. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5} – 10^{-8} с). Диссоциация фосфатов при нагреве приводит к дополнительному каналу поступления активных атомов и ионов кислорода в ближайшее окружение атомов и ионов металла.

Все эти процессы могут проходить и в объеме пористой мишени с ограниченной миграцией оксидов металлов и высокой подвижностью газовых компонентов, в частности хлоридов. Все указанные процессы влияют на время пребывания атомов в объеме плазмы определяющей интенсивность линий. Химическая активность кальция высока, но ниже, чем всех других щелочноземельных металлов. Он легко взаимодействует с кислородом, углекислым газом и влагой воздуха. Алюминий также быстро окисляется на воздухе.

Полученные зависимости позволяют, варьируя состав фосфатов и порядок нанесения растворов, получать необходимый диаметр высохшей капли и использовать их для разработки методики введения определенного количества металлов в плазму. 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. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и композиционного состава.

Библиографический список:

1. **Алексеев, В.Н.** Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 274 с.
2. **Бункин, Ф.В.** Термохимическое действие лазерного излучения. / Ф.В. Бункин, Н.А. Кириченко, В.С. Лукьянчук // УФН. – 1982. – Т. 138. – № 1. – С. 45-94.
3. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск, 1990. – 143 с.
4. **Анисимов, С.И.** Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 301-333.
5. **Воробьев, В.С.** Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями. / В.С. Воробьев // УФН. – 1993 – Т. 163. – № 12. – С. 51-83.
6. **Климентов, С.М.** Роль низкорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами / С.М. Климентов, С.В. Гарнов, В.И. Конов, Т.В. Кононенко и др. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. – 2004. – Т. 60. – С. 13-29.

УДК 564.442

МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ С СОБСТВЕННЫМ РАСПЛАВОМ

И.Г. Шебзухова¹, Л.П. Арефьева², Х.Б. Хоконов¹

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173*

²*Филиал Московского государственного университета приборостроения и
информатики, 355044, Ставрополь, просп. Кулакова, 18
Ludmilochka529@mail.ru*

Аннотация: В рамках электронно-статистического метода оценена размерная зависимость межфазной энергии частиц малых размеров родия на границе с собственным расплавом. Межфазная энергия рассчитана для случаев сферической и кубической формы частиц. Учтены осцилляционная и дисперсионная поправки. Модифицированы выражения для поляризационной поправки и температурного вклада с учетом размерной зависимости.

Ключевые слова: *частицы малых размеров, размерная зависимость, межфазная энергия.*

В настоящее время металлические частицы малых размеров находят все более широкое применение в различных областях физики, химии, биологии, медицины и ряде других технологических и научных направлениях. В связи с этим изучение размерных зависимостей термодинамических характеристик, в том числе межфазной энергии (МЭ), является актуальной задачей.

Размерные зависимости поверхностной энергии, теплоты плавления, температуры фазовых переходов металлов рассматривались различными методами в работах [1-8].

В данной работе в рамках электронно-статистического метода [1] рассмотрена размерная зависимость МЭ идеальных металлических частиц малых размеров в состоянии термодинамического равновесия на границе с собственным расплавом.

Для описания поведения коллективизированных электронов переходных металлов вблизи межфазной границы с расплавом используем изотропную модель металлической частицы [1]. Физическую и гиббсову поверхности раздела частица-расплав выбираем также, как и в работе [1].

Ход электронной плотности $\rho(x)$ и потенциала $V(x)$ вблизи границы раздела металлическая частица – расплав можно найти в приближении Томаса - Ферми для внутренней и внешней областей металла с учетом изменения плотности при плавлении кристалла

$$V(\varepsilon) = V_R \chi_R^{3/2}(\varepsilon), \quad (1)$$

$$\rho(\varepsilon) = \rho_{0i}(0) \chi_R^{3/2}(\varepsilon). \quad (2)$$

Здесь функция $\chi_R(\varepsilon) = \frac{V(x)}{V_i}$ – безразмерный потенциал, $\varepsilon = x/s$ – безразмерная координата. На поверхности раздела малая частица – расплав функции χ_R и χ_R' являются непрерывными. Решения уравнений Томаса-Ферми с учетом граничных условий записываются в виде аппроксимирующих функций:

$$\chi_{iR}(\varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi_{pR}(\varepsilon_R)}{(1 - (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^6} \text{ при } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_R, \quad (3)$$

$$\chi_{eR}(\varepsilon) = \frac{1}{(1+p)^{2/3}} + \frac{\chi_{pR}(\varepsilon_R) - (1+p)^{-2/3}}{(1 + (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^n} \text{ при } \varepsilon \geq \varepsilon_R \quad (4)$$

Выражения для c , n и $\chi_{pR}(\varepsilon_R)$ находятся из граничных условий и условия непрерывности $\chi(\varepsilon)$ и $\chi'(\varepsilon)$ на межфазной границе:

$$\chi_{pR}(\varepsilon_R) = \frac{3}{5} \frac{1+p}{p} \left[1 - \frac{1}{(1+p)^{5/3}} \right], \quad n = 6 \frac{1 - \chi_{pR}(\varepsilon_R)}{\chi_{pR}(\varepsilon_R) - (1+p)^{-2/3}}, \quad c = 2,1 \cdot (125/3)^{1/4},$$

где p – скачок плотности при плавлении частицы.

Можно положить $\rho(0) = \lambda \rho(\infty)$, то $V_R = \lambda^{2/3} V_i$, где $\rho(\infty)$ и V_i – электронная плотность и потенциал бесконечного металла. Значение безразмерного коэффициента λ может быть найдено из закона сохранения электронного заряда зерна сферической формы

$$\lambda = \frac{p \varepsilon_R^3 (1 - \delta)^3}{3 \left\{ \int_0^{\varepsilon_R} [\chi_{iR}^{3/2}(\varepsilon) - (1-p)] \varepsilon^2 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\infty} [\chi_{eR}^{3/2}(\varepsilon) - (1-p)] \varepsilon^2 d\varepsilon \right\}}, \quad (5)$$

где ε_R – безразмерный радиус частицы, δ – фактор разрыхления.

Межфазная энергия $f_{\omega 12}(hkl)$ определяется относительно гиббсовой поверхности раздела малая частица металла – расплав. Координата гиббсовой поверхности раздела ε_Γ для системы малая частица металла – расплав находится из условия электронейтральности на границе:

$$\int_0^{\varepsilon_R} (1 - \chi_{iR}^{3/2}(\varepsilon)) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\varepsilon_\Gamma} (1 - \chi_{eR}^{3/2}(\varepsilon)) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_\Gamma}^{\infty} [\chi_{eR}^{3/2}(\varepsilon) - (1+p)^{-1}] d\varepsilon. \quad (6)$$

Используя термодинамическое определение Гиббса для МЭ металла на границе с собственным расплавом, как и в случае массивный металл – расплав [9], МЭ при температуре T

$$f_{\omega 12} = f_{\omega 12}^{(0)} + \Delta f_{\omega 12}^{(iT)} + \Delta f_{\omega 12}^{(eT)}. \quad (7)$$

При расчете МЭ учитывались все вклады в энергию решетки, и температурная зависимость МЭ. Причем энергия перекрытия электронных облаков определялась как разность полной энергии решетки $W(r_0)$ и

остальных вкладов в энергию. Внутренний вклад в МЭ на границе металлической частицы – расплав при 0 К находится по выражению

$$\begin{aligned}
 f_{\omega 12}^{(i0)} = & (1-\delta) \left\{ \lambda^2 E_C^{(\infty)} \sum_{k=0}^{\infty} / \left(\overline{\chi_{iRk}^3}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \lambda^{5/3} E_K^{(\infty)} \sum_{k=0}^{\infty} / \left(\overline{\chi_{iRk}^{5/2}}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \right. \\
 & + \lambda^{4/3} \left(E_A^{(\infty)} + W_A^{(b)(\infty)} \right) \sum_{k=0}^{\infty} / \left(\overline{\chi_{iRk}^2}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \\
 & + \lambda \left(W(r_0) - E_c - E_k - E_A - E_W - \frac{k_V z}{8s^2} - \frac{ezV_i}{2} n_s \right) \sum_{k=0}^{\infty} / \left(\overline{\chi_{iRk}^{3/2}}(\varepsilon) - 1 \right) n_s^{(k)} + \quad (8) \\
 & + \lambda^{1/3} E_W^{(\infty)} \sum_{k=0}^{\infty} / \left(\overline{\chi_{iRk}^2(\varepsilon) \frac{1 + \rho^{1/3}(\infty)/\beta}{1 + \chi_{iRk}^{1/2}(\varepsilon) \rho^{1/3}(\infty)/\beta}} - 1 \right) n_s^{(k)} + \lambda^{2/3} \frac{k_V z}{8s^2} \sum_{k=0}^{\infty} / n_s^{(k)} \chi_{iRk}^{1/2}(\varepsilon) \left(\frac{d\chi_{iRk}(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)^2 + \\
 & \left. + \lambda^{2/3} \frac{ezV_i}{2} g^3 \sum_{k=0}^{\infty} / n_s^{(k)} \overline{\left(1 - \chi_{iRk}^{3/2}(\varepsilon) \right) \chi_{ik}(\varepsilon)} \right\} + f_{\omega 12}^{(g)} + f_{\omega 12}^{(p)} + f_{\omega 12}^{(osc)},
 \end{aligned}$$

где обозначения те же, что и в работе [5]. Здесь при расчете можно учесть кристаллическую структуру металла в случае кубической частицы. В формуле (8) суммирование проводится по атомным слоям k .

При расчете внешнего вклада в МЭ учитываются все виды собственной энергии электронного вклада и все виды энергии взаимодействия его с положительными ионами металла. Используя известные выражения этих видов энергии, и учитывая изменение плотности на границе контакта частица – расплав, внешний вклад в МЭ можно записать [5]

$$\begin{aligned}
 f_{\omega 12}^{(e0)} = & \frac{3}{2} \frac{bs}{n-1} \frac{A}{(1+\varepsilon_r/b)^{n-1}} \left\{ \frac{5}{3} (1+p)^{5/2} k_k \rho^{5/3}(\infty) - \frac{4}{3} (1+p) k_A \rho^{4/3}(\infty) + \right. \\
 & \left. + \frac{2k_V}{bs} (1+p) \rho(\infty) - \frac{eV}{2} \rho(\infty) (1+p) - \frac{4\alpha}{3\beta} (1+p) \rho^{4/3}(\infty) \right\}. \quad (9)
 \end{aligned}$$

Выражение для поправки на поляризацию в случае межфазной границы малая частица – собственный расплав получено нами в виде:

$$f_{\omega 12}^{(p)} = - \frac{18\alpha_p V_i^2}{\lambda^2 s^2} \cdot \frac{[1 - \chi_P(\varepsilon_R)]^2}{b^2} n(hkl) \left\{ \left(1 - \frac{\varepsilon_0 - R}{\lambda b} \right)^{-14} + \left(1 - \frac{\varepsilon_k - R}{\lambda b} \right)^{-14} \right\}, \quad (10)$$

где $\varepsilon_k = -r + x_{\Gamma} + \delta(hkl)$ и $\varepsilon_0 = -r + x_{\Gamma}$ ($\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние, r – радиус иона, α_p – поляризуемость, R – радиус частицы, x_{Γ} – координата границы Гиббса).

По выражению (7) с учетом выражений (8)-(10) и осцилляционной [5] и дисперсионной [5] поправок, с учетом размерной зависимости, проведена оценка МЭ металлических частиц родия. В работах [10-13] показано, что частицы переходных и благородных металлов могут принимать сферическую и кубическую формы при разных условиях. Нами рассматривались частицы малых размеров сферической формы радиусом

1–20 нм (рис. 1а) и кубической формы размером от 5 до 20 нм (рис. 1б). Кристаллическая структура принималась такой же, что и массивного образца (ГЦК), т.к. она является энергетически более выгодной [10].

При расчете МЭ кубической частицы в формулах (8) и (10) вместо среднестатистических значений межплоскостного расстояния и плотности частиц на поверхности брались значения этих величин для граней кристалла родия.

Дисперсионная поправка $f_{\omega 12}^{(g)}$ для родия на границе с собственным расплавом вносит заметный вклад и составляет вклад порядка 20÷50% в $f_{\omega 12}$. Результаты расчетов показывают, что поправка на поляризацию практически компенсируется осцилляционной поправкой ($f_{\omega 12}^{(p)} = -5,9$ мДж/м², $f_{\omega 12}^{(osc)} = 5,6$ мДж/м²).

В формуле (8) сходимость сумм для граней (hkl) различна, поэтому для каждой грани суммирование производилось до k -той плоскости, при которой вклад в МЭ составлял $\leq 0,1$ мДж/м². Основной вклад в $f_{\omega 12}^{(i0)}$ вносит поверхностный слой $k = 0$.

Температурный вклад в МЭ обусловлен ангармоничностью колебаний ионов и связанным с нею расширением металла и изменением энергии иона, изменением характера колебаний ионов в переходном слое в связи с наличием градиента плотности электронной жидкости, размытием фермиевской энергии.

Выражение для температурного вклада металлов, обусловленного ионной компонентой металла [9]:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tu)} = -\frac{1}{5} sk(1-\delta)Tc \left[\left(1 - \frac{\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_R}{c} \right)^{-5} - \left(1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right] \left\{ \frac{0,9}{\Omega} + \frac{3,6\alpha_e^2 \bar{R}^2 \theta^2 TDk}{\hbar} \right\}, \quad (12)$$

где \bar{R} – радиус s-сферы, D – плотность металла в твердом состоянии, Ω – объем элементарного шара.

Температурное размытие границы Ферми обуславливает добавочную свободную энергию электрона и вносит вклад в МЭ. Полный вклад в $f_{\omega 12}$ металла, обусловленный температурной зависимостью фермиевской энергии, получен нами в виде:

$$\Delta f_{\omega 12}^{(T\epsilon)} = -\frac{\pi^2 k^2 T^2}{2\mu_0} \frac{csz}{\Omega} \left\{ \frac{(1 - \chi_p(\varepsilon_R))}{10} \left(1 - \left(1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right) - \left(1 - \frac{1}{(1+p)^{1/3}} \right) \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_{\Gamma})}{c} + \frac{(\chi_p(\varepsilon_R)(1+p)^{2/3} - 1)}{2(n-1)(1+p)^{1/3}} \right\}. \quad (13)$$

Здесь z – среднее число свободных электронов на атом металла, eV_i – энергия уровня Ферми. Размерная зависимость энергии Ферми и температуры фазового перехода не учитывалась.

Избыточная свободная энергия, связанная с размытием границы Ферми во внутренней области металлического расплава, будет давать вклад в $f_{\omega 12}$ металла на границе с собственным расплавом, рассчитываемый по выражению (13).

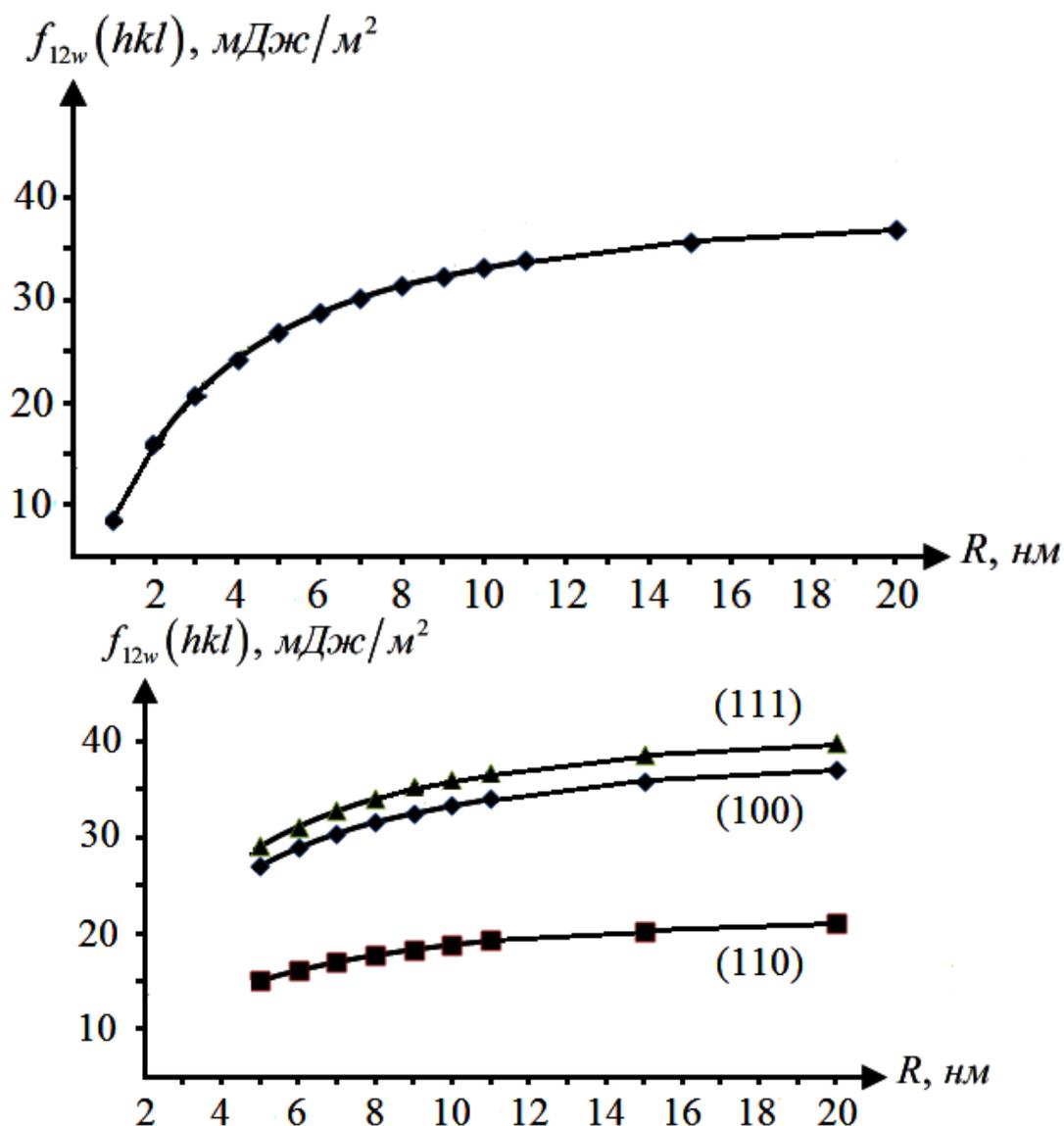


Рис. 1. Размерная зависимость межфазной энергии на границе (а) сферическая частица – собственный расплав и (б) кубическая частица – собственный расплав

Нами, с учетом размерной зависимости, рассчитан температурный вклад в МЭ на границе металлическая частица – собственный расплав при 300К. Вычисления проведены для металлических частиц сферической и

кубической формы на границе с собственным расплавом. Величина температурного вклада в МЭ отрицательна и при температуре 300К составляет порядка 15–45% от величины МЭ частицы.

Выводы

1. Как показывает сравнение наших результатов с данными работ [1,4,5,7], электронно-статистический метод позволяет адекватно оценить размерную зависимость МЭ металлических частиц. Так как модель металла изотропна, то данный метод дает описание МЭ сферических частиц. При учете на последующих этапах расчета кристаллической структуры частиц можно качественно оценить МЭ кубических частиц малых размеров в термодинамическом равновесии на границе с собственным расплавом.
2. Как видно из рисунков, МЭ на границе кристалл – собственный расплав и сферическая частица собственный расплав имеет нелинейную размерную зависимость. Величины МЭ не велики, порядка 10% от величины МЭ граней массивного образца на границе с расплавом.
3. Полученное нами выражение (13) для температурного вклада, обусловленного температурной зависимостью фермиевской энергии, совместно с выражением (12) дают корректную оценку температурного вклада в МЭ $-7,2$ мДж/м².
4. Для поляризационного вклада получено выражение (10) с учетом размерного эффекта для случая границы контакта металлических частиц малых размеров с собственным расплавом. Величина вклада составила примерно $-5,9$ мДж/м².

Библиографический список:

1. **Хоконов, Х.Б.** Зависимость межфазной энергии металлов на границе кристалл-расплав от размера частиц / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. КБГУ. – Нальчик, 1965. – С. 75-78.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // Металлы. – 2012. – №2. – С. 48-54.
3. **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.
4. **Соколов, Д.Н.** О размерной зависимости удельной полной поверхностной энергии наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 3. – С. 92-96.
5. **Шебзухова, И.Г.** Размерная зависимость тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Известия РАН. Серия Физическая. – 2012. – Т. 76. – № 10. – С. 1262-1264.

6. **Коротков, П.К.** Размерный эффект температуры фазовых превращений в контакте тонких металлических пленок / П.К.Коротков, Р.А. Мусуков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 99-100.
7. **Таова, Т.М.** Температура плавления малоразмерных металлических частиц. / Т.М. Таова, М.Х. Хоконов, Р.И. Тегаев, Х.Б. Хоконов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2009. – №12. – Ст. 10. – С. 1-7. <http://ptosnm.ru/catalog/i/499>.
8. **Магомедов, С.Н.** О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и форма простого нанокристалла / С.Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 1. – С. 49-60.
9. **Задумкин, С.Н.** К статистической электронной теории межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл-расплав. / С.Н. Задумкин // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т.13. – Вып. 1. – С.24-32.
10. **Нагаев, Э.Л.** Малые металлические частицы. / Э.Д. Нагаев // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162. – № 9. – С. 49-124.
11. **Морохов, И.Д.** Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.П. Трусов, В.Ф. Петрунин // Успехи физических наук. – 1981. – Т. 133. – Вып. 4. – С. 653-692.
12. **Wang, Y.** Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, Ch. Dellago // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 394. – № 4-6. – P. 257-261.
13. **Heyraud, J.C.** Equilibrium shape of gold crystallites on a graphite cleavage surface. Surface energies and interfacial energy / J.C. Heyraud, J.J. Metois // Acta Metallurgica. – 1980. –V. 28 – №. 12. – P.1789-1797.

УДК 536.46:548.735

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ В МЕТОДЕ СВС ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИОННЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ

С.Н. Шкерин¹, О.И. Гырдасова², А.В. Никонов³, В.Н. Красильников²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

²Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

³Институт электрофизики УрО РАН

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

shkerin@mail.ru

Аннотация: Методом саморазвивающегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены высокодисперсные однофазные порошки составов: CeO_2 , допированный переходными элементами, твердые электролиты $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ и $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$. В качестве горючего вещества использованы многоатомные спирты: этиленгликоль, глицерин, а также их смеси в различных соотношениях.

Ключевые слова: твердые электролиты, проводимость, наноматериалы, саморазвивающийся высокотемпературный синтез.

В настоящее время повышенный интерес наблюдается к исследованиям твердофазных процессов с применением ионных твердых электролитов, работающих в широком температурном интервале. Так твердые оксидные электролиты (ТОЭ) на основе галлата лантана $LaGaO_3$ с перовскитоподобной структурой $La_{1-x}A_xGa_{1-y}B_yO_{3-(x+y)/2}$ ($A = Cd, Ca, Sr, Ba$, $B = Mg, Al, Fe$), имеющие ионный, а в случае использования алюминия или железа – смешанный типы проводимости, находят практическое приложение в качестве датчиков кислородной активности, а также твердых оксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Допирование $LaGaO_3$ иновалентными катионами в обеих подрешетках приводит к образованию устойчивых кислородных вакансий, не свойственных структуре чистого галлата лантана. Высокая ионная проводимость соединений данного класса позволяет понизить рабочую температуру ТОТЭ в среднем на 200°C. Максимальная проводимость ранее была установлена у $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,8}$ (~ 0,1 См/см при температуре 725°C) [2]. Соединения на основе CeO_2 является многофункциональным материалом с широким спектром практических приложений. Особенно значимым является применение соединений на основе диоксида церия в качестве фотокатализаторов процессов окисления токсичных органических примесей [3]. Существующие традиционные керамические методы синтеза однофазной кислородпроводящей керамики с использованием оксидов, карбонатов и

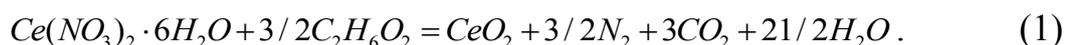
др. солей, предусматривают трудоемкие и энергоемкие стадии измельчения и высокотемпературного синтеза смеси исходных компонентов. При этом чаще всего имеет место неконтролируемый рост кристаллов и, как следствие, помимо химической еще и гранулометрическая неоднородность без того анизотропных зерен керамических материалов, приводящая к невоспроизводимости электрических и магнитных свойств. Лимитирующим фактором, влияющим на размер зерна керамики, является применение высоких температур при спекании. Понижение температуры синтеза возможно при использовании мелкодисперсных исходных порошков материала с размером частиц вплоть до наноразмерной области [4]. Доступной альтернативой твердофазному методу синтеза служит «химический метод» получения керамики, позволяющие повысить однородность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранения этого уровня на последних стадиях. Получаемые порошки имеют развитую удельную поверхность и, как следствие, активны в процессах твердофазного взаимодействия. Среди наиболее эффективных способов получения высокодисперсных оксидных материалов, описанных в литературе, стоит выделить методы синтеза, основанные на приемах так называемого пиролиза полимерно-солевых композитов (*flash combustion*) с использованием в качестве прекурсоров цитратов заданных элементов, и саморазвивающегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе нитраты металлов – горючее вещество [5]. В качестве горючих веществ обычно применяют твердые органические соединения, например, глицин и мочевины [6]. Интересным вариантом этого способа является использование в качестве горючего вещества этиленгликоля, согласно которому были синтезированы оксиды CeO_2 [7], La_2O_3 , Ga_2O_3 , MgO в нанодисперсном состоянии, а также твердый электролит состава $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ [8, 9]. Этиленгликоль при этом выполняет функцию горючего вещества и растворителя для нитратов металлов. Таким образом, актуальной исследовательской задачей на сегодняшний день остается дальнейший поиск и совершенствование методик, позволяющих синтезировать новый класс ТОЭ в виде наноразмерных порошков, потребность в которых обусловлена необходимостью изготовления газоплотных керамических изделий и тонких пленок [10, 11].

В настоящей работе с целью получения нанодисперсного CeO_2 , допированного переходными и редкоземельными элементами, а также высокоплотной однофазной керамики составов $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ и $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$ использован модифицированный метод СВС, основанный на реакциях взаимодействия нитратов соответствующих

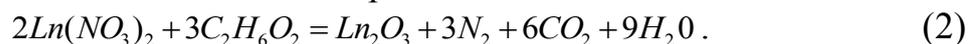
металлов с этиленгликолем и глицерином.

В основе способа получения всех нанопорошков лежит термообработка компактной смеси нитратов металлов и этиленгликоля или глицерина. Подробно методика синтеза $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ изложена в [8, 9]. Участвующие в реакции многоатомные спирты растворяют нитраты при слабом нагревании ($30-50^{\circ}C$) с образованием бесцветного геля. При температуре выше $80^{\circ}C$ начинается экзотермический окислительно-восстановительный процесс взаимодействия образующих гель компонентов, сопровождающийся выделением паров воды и бесцветных газов. Объем образца многократно увеличивается с образованием после окончания реакции рассыпчатой губчатой массы. Продукт реакции перетирали и отжигали в алундовом тигле при $900^{\circ}C$. После перешихтовки образец брикетировали и повышали температуру до $1100^{\circ}C$. Время отжига на каждом этапе составляло 6 часов. Фазовый состав полученных образцов контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku DMAX-2200/PC в CuK_{α} – излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете. Для идентификации возможных примесных фаз использовали «Базу порошковых стандартов – ICDD PDF2 (ICDD, USA, Release 2005). Размер и форму частиц материала определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM5900LV. Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной сорбции паров азота в варианте метода БЭТ на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Удельную массу спеченных образцов оценивали методом гидростатического взвешивания.

В общем виде процесс получения нанопорошков на примере синтеза CeO_2 может быть представлен следующей реакцией:



Для получения допированного диоксида церия были использованы смеси нитратов церия и других редкоземельных d – элементов, например Cr, Mn, Fe, Cu, Zn , а также Al, Ga, In, Bi, Mg . При синтезе наноразмерных твердых растворов замещения состава $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ и $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ лучший результат дает использование в качестве горючего вещества смесей глицерина и этиленгликоля, легко образующим гели с нитратами и реагирующим с ними согласно общей реакции:



С использованием разработанной методики были синтезированы наноразмерные порошки CeO_2 , $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ и $Ce_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ с удельной поверхностью ~ 40 м²/г.

Для получения соединений составов $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ и $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$ использованы варианты с этиленгликолем, глицерином и их смесей. Оптимальные условия синтеза соответствуют взаимодействию стехиометричной смеси нитратов лантана, галлия и магния с этиленгликолем. Нитрат стронция в этих условиях с этиленгликолем не реагирует, однако вследствие экзотермичности реакций (2), нагревание $Sr(NO_3)_2$ в контакте с другими нитратами инициирует его разложение. По данным РФА продуктом СВС взаимодействия нитрата церия и глицерина является CeO_2 с низкой степенью окристаллизованности, на что указывают широкие дифракционные линии (рис. 1а). При повышении температуры до $900^\circ C$ кристалличность образцов увеличивается.

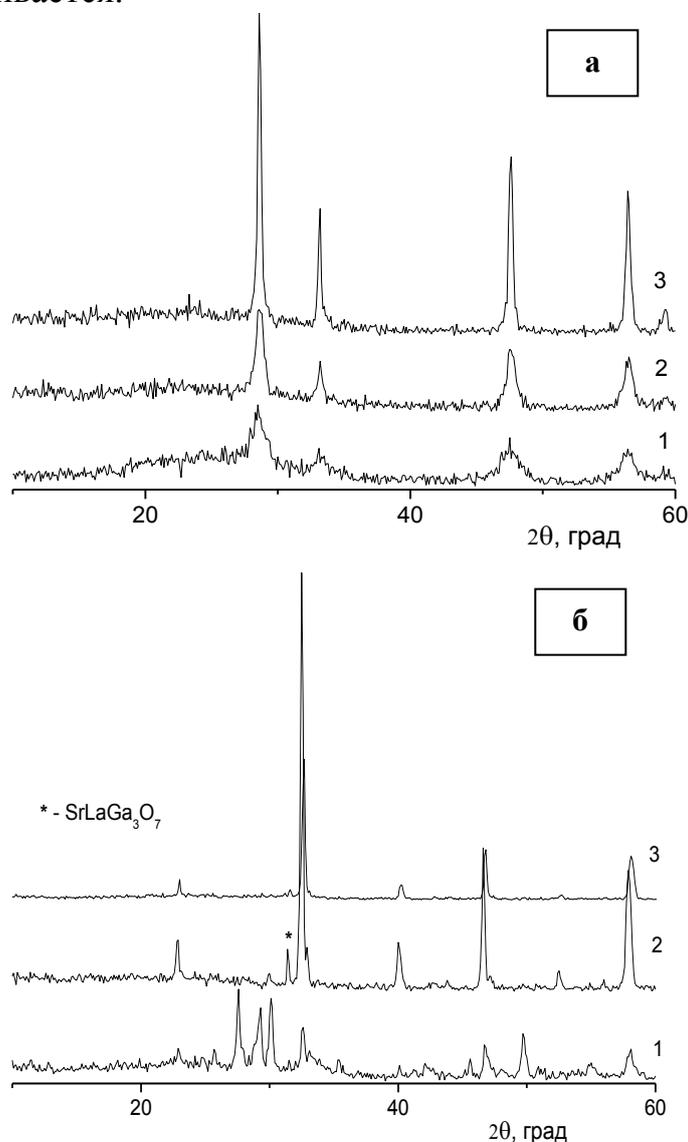


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов СВС реакции (1) и продуктов отжига: а – CeO_2 , (2) – $700^\circ C$, (3) – $900^\circ C$; б – $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, (2) – $900^\circ C$, (3) – $1200^\circ C$

На рис. 1б представлены рентгенограммы непосредственно продукта СВС реакции для образца, соответствующего составу $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, а также продуктов термолиза брикетированного образца при температурах $900^{\circ}C$ и $1200^{\circ}C$ в течение 8 часов. Рентгенограмма образца, отожженного при $900^{\circ}C$, включает линии примесных фаз, основная из которых $SrLaGa_3O_7$. Вследствие повышения температуры интенсивность чужеродных линий значительно понижается. Отжиг образца при $1200^{\circ}C$ после его дополнительного перетира и таблетирования приводит к полному исчезновению линий примесных фаз, и образованию однофазного твердого электролита $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$.

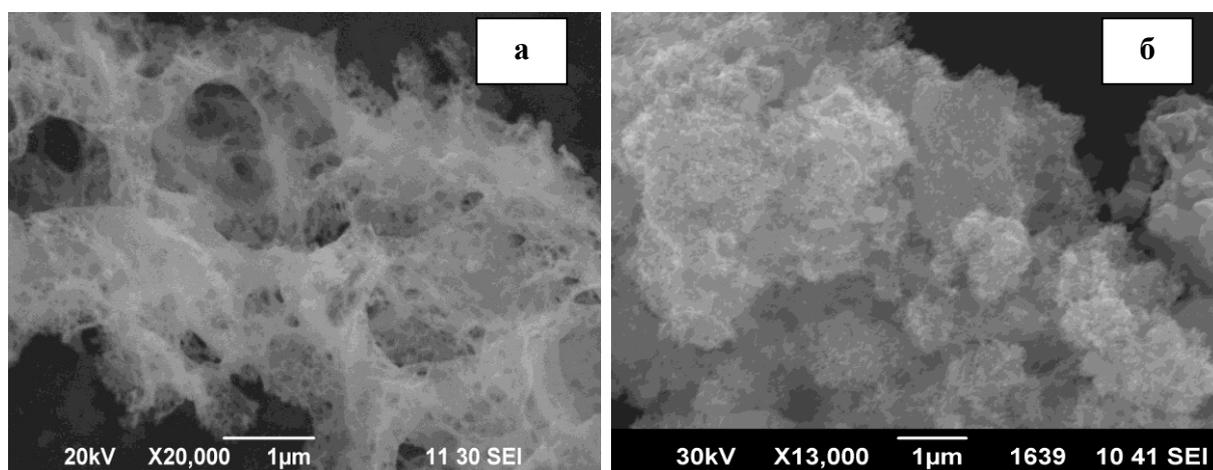


Рис. 2. РЭМ изображение продуктов СВС реакции: а – CeO_2 , б – $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) продукты реакции (1) и (2) имеют высокопористое губчатое строение и представляют собой агломерат из наночастиц (см. рис. 2), удельная поверхность $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ составляет $96,8 \text{ м}^2/\text{г}$, CeO_2 – $98,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

РЭМ снимок на рис. 3а демонстрирует поверхность таблетки образца $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, приготовленной отжигом продукта СВС реакции с использованием этиленгликоля при $1250^{\circ}C$ в течение 8 часов. На поверхности таблетки не наблюдается трещин и пор, экспериментальное значение плотности полученной керамики составляет 96% от теоретической величины ($6,68 \text{ г}/\text{см}^3$), рассчитанной из рентгеновских данных. Таблетка, полученная СВС процессом с глицерином и отожженная при той же температуре имеет менее плотную поверхность, на снимке (см. рис. 3б) видно наличие пор до $0,5 \text{ мкм}$.

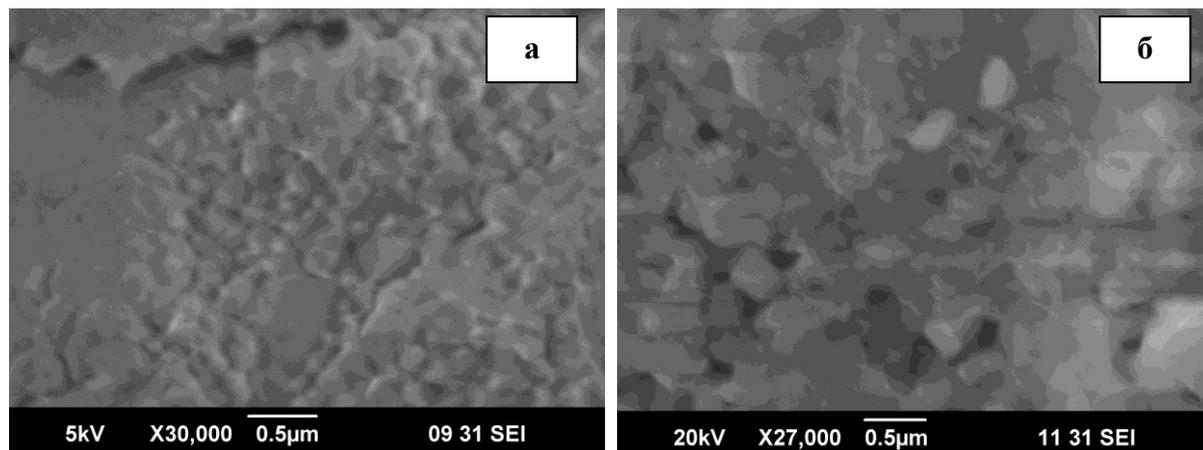


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности таблеток $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, полученных с использованием: а – этиленгликоля; б – глицерина

На образцах твердых электролитов $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$, синтезированных твердофазным способом и методом СВС с этиленгликолем, исследована проводимость керамики, изготовленной методом магнитно-импульсного прессования, и ее изменение с течением времени. Отмечено, что проводимость СВС-керамики имеет более высокие значения по сравнению с твердофазными образцами. При изотермической выдержке образца ($700^{\circ}C$ в течение 1 года) наблюдается увеличение сопротивления образца из СВС порошка $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ на 18%. Процесс старения связан нами с изменением сопротивления границ зерен, в то время как проводимость объема зерна остается неизменной [12].

Проведенное исследование показало, что использование многоатомных спиртов в качестве горючего вещества (восстановителя) в методе саморазвивающегося высокотемпературного синтеза позволяет получить активные к спеканию высокодисперсные порошки разнообразного состава с размером зерна порядка 100 нм при температурах минимум на $200^{\circ}C$ ниже, чем в известных ранее методиках. Порошки могут служить для приготовления высокоплотных образцов керамики, а так же в виде пленочных покрытий на инертных подложках.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ (проект № 10-08-00127-а).

Библиографический список:

1. **Feng, M.** A superior oxide-ion electrolyte / M. Feng, J.B. Goodenough // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1994. – V. 31. – № 8-9. – P. 663-672.
2. **Ishihara, T.** Oxide ion conductivity in doped Ga based perovskite type oxide / T. Ishihara, H. Matsuda, M. A. Bustam, Y. Takita // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86-88. – Part 1. – P. 197-201.

3. **Khan, S.B.** Exploration of CeO_2 nanoparticles as a chemi-sensor and photo-catalyst for environmental applications / S.B. Khan, M. Faisal, M.M. Rahman, A. Jamal // *Science of the Total Environment*. – 2011. – V. 409. – № 15. – P. 2987-2992.
4. **Djurado, E.** Second phases in doped lanthanum gallate perovskites / E. Djurado, M. Labeau // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1998. – V. 18. – № 10. – P. 1397-1404.
5. **Mangalaraja, R.V.** Direct current resistivity studies of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ prepared through flash combustion and citrate-gel decomposition techniques / R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, P. Manohar, F.D. Gnanam // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57. – № 18. – P. 2662-2665.
6. **Krsmanović, R.** Structural characterization and luminescence properties of nanostructured lanthanide-doped Sc_2O_3 prepared by propellant synthesis / R. Krsmanović, O.I. Lebedev, A. Speghini, M. Bettinelli, S. Polizzi and G. Van Tendeloo // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – № 11. – P. 2805-2812.
7. **Chen, W.** Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO_2 -based powders via ethylene glycol-nitrate process / W. Chen, F. Li, J. Yu // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – № 1. – P. 57-62.
8. **Пат. 2387052 Российская Федерация, МПК Н01М8/00.** Способ получения кислородопроводящей керамики на основе галлата лантана / А.А. Корнева, В.Н. Красильников, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдасова, А. С. Липилин, А.В. Никонов, А.А. Ремпель; заявитель и патентообладатель Институт электрофизики Уральского отделения РАН. – № 2009100723/09; опубл. 20.04.2010.
9. **Красильников, В.Н.** Получение однофазного твердого электролита $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}$ методом самораспространяющегося синтеза / В.Н. Красильников, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдасова, А.А. Корнева, А.В. Никонов, А.С. Липилин // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56. – № 7. – С. 1059-1063.
10. **Mathews, T.** Fabrication of $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}$ thin films by pulsed laser ablation / T. Mathews, P. Manoravi, M. P. Antony, J. R. Sellar, B. C. Muddle // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – № 1-4. – P. 397-402.
11. **Pelosato, R.** Preparation and characterisation of supported $La_{0,83}Sr_{0,17}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,83}$ thick films for application in IT-SOFCs / R. Pelosato, I. Natali Sora, V. Ferrari, G. Dotelli, C. M. Mari // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – № 1-4. – P. 87-92.
12. **Шкерин, С. Н.** Изменение электропроводности твердого электролита $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ при длительных выдержках / С.Н. Шкерин, Д.И. Бронин, Н.А. Калашникова, С.М. Береснев // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С. 504-508.

УДК 538.245

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ И КОНФИГУРАЦИЮ МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ СПЛАВОВ

$Sm - Zr - Co - Cu - Fe$

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

Аннотация: Приведены результаты исследования магнитной доменной структуры (ДС) наноструктурированных гетерогенных сплавов редкоземельных интерметаллидов типа $Sm - Zr - Co - Cu - Fe$. Исследования ДС выполнены методами оптической и магнитно-силовой микроскопии. Выполнен сравнительный анализ параметров нано- и доменной структуры. Показано, что наноразмерная «ячеистая» структура, формирующаяся в данных материалах вследствие термических обработок приводит к трансформации магнитных доменов. Определены параметры доменов в основных структурных составляющих сплавов.

Ключевые слова: магнитная доменная структура, наноструктура, магнитотвердый сплав.

Гетерогенные интерметаллиды $Sm - Zr - Co - Cu - Fe$ относятся к классу магнитотвердых высокоанизотропных магнитных материалов. На их основе изготавливаются высококоэрцитивные постоянные магниты с повышенной температурной стабильностью магнитных характеристик [1,2]. Микроструктура сплава после выплавки включает три микроскопических структурных составляющих: A – со стехиометрическим соотношением близким к $R(Co, Cu)_5$, $B - R_2(Co, Fe)_{17}$, C – составляющая, обогащенная цирконием. В процессе термических обработок в сплаве формируется регулярная наноразмерная «ячеистая» структура размером порядка 50–150 нм. Границы «ячеек» обогащены медью и являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ. Наличие наноструктуры, формирующейся в процессе термических обработок, является причиной высоких значений коэрцитивного поля (более 30 кЭ) сплавов данного типа и постоянных магнитов на их основе [3]. Дальнейшее улучшение основных магнитных характеристик материалов данного типа (намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и температурной стабильности этих параметров) возможно за счет легирования составов $3d$ - и $4f$ -элементами, а также оптимизацией режимов термических обработок.

Домены – это области в кристалле, внутри которых вектора всех спинов ориентированы вдоль одной из осей легкого намагничивания кристалла. Согласно [4] в ферромагнетике конечных размеров разбиение на области с различными направлениями магнитного момента понижает энергию магнитных полей создаваемых телом, таким образом, основной

причиной появления доменов можно считать понижение магнитостатической энергии образца, за счет образования более коротких потоков размагничивающих полей.

Анализ магнитной ДС применяется как одно из наиболее эффективных средств анализа распределения намагниченности в объеме магнитного материала. Целью данной работы являлось изучение влияния наноструктуры на ДС гетерогенных магнитотвердых сплавов $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$. Образцы были получены методом индукционной плавки и подвергнуты изотермическим отжигам при $800^{\circ}C$ по двум режимам ТО-1 (закалка) и ТО-2 (медленное охлаждение) длительностью 5 и 10 часов. Варьирование длительности и режимов ТО позволяет реализовать различное структурное состояние сплавов. Влияние изотермических отжигов на формирование наноразмерной «ячеистой» структуры в сплавах данного типа рассмотрено в работе [3].

Для выявления магнитной доменной структуры применялись методы оптической и магнитно-силовой микроскопии. Для выявления доменов с помощью оптического микроскопа Neophot 30 (Zeiss) применялся метод полярного эффекта Керра. Визуализация магнитных полей рассеяния на поверхности образца методами магнитно-силовой микроскопии выполнена на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 (NT MDT) с использованием двухпроходной методики сканирования. Для исследования наноструктуры применялись методы атомно-силовой микроскопии.

Перед тем как перейти к исследованию ДС фазовых составляющих сплавов $(R_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$, приведем типичные картины ДС соединений R_2Co_{17} и RCo_5 , которые являются базовыми для структурных составляющих исследуемого гетерогенного сплава. В магнетиках с анизотропией типа «ось легкого намагничивания» на базисной плоскости формируется структура замыкающих доменов типа «звездочки».

На рис. 1 приведены микрофотографии ДС монокристаллов Sm_2Co_{17} и $SmCo_5$, полученные методом полярного эффекта Керра на базисной плоскости. Видно, что размеры доменов этих соединений различаются почти в 3 раза (в Sm_2Co_{17} ширина доменов меньше, чем в $SmCo_5$), поскольку они характеризуются разными значениями магнитных моментов и магнитокристаллической анизотропии. Сравним ДС базовых соединений Sm_2Co_{17} и $SmCo_5$ с доменами структурных составляющих на базисной плоскости многокомпонентного сплава $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$. По доменной структуре можно судить об особенностях микро- и

наноструктуры, сформировавшихся в составляющих *A* и *B* вследствие отжигов.

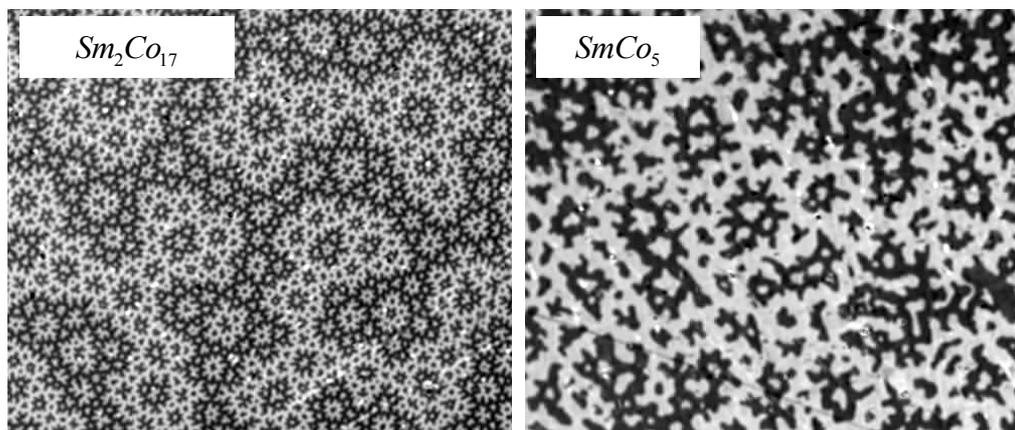


Рис. 1. Доменная структура на базисной плоскости монокристаллов Sm_2Co_{17} и $SmCo_5$, выявленная методом полярного эффекта Керра

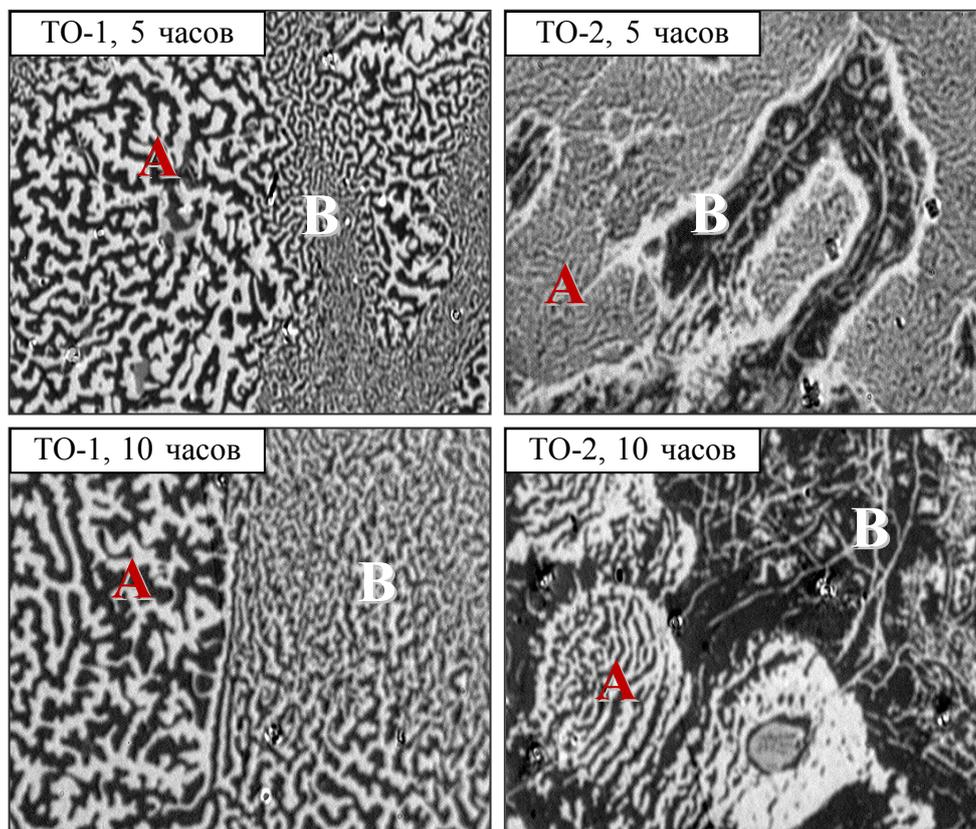


Рис. 2. Доменная структура, выявленная методом полярного эффекта Керра на базисной плоскости образца $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$ после размагничивания знакопеременным убывающим по величине полем

На рис. 2 представлена ДС на базисной плоскости образцов $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$, подвергнутых отжигам по режимам ТО-1 и ТО-2 в течение 5 и 10 часов. Образцы были предварительно размагничены

убывающим знакопеременным полем с максимальной амплитудой 30 кЭ (3T) в вибрационном магнитометре.

Из приведённых изображений видно, что ДС фазовых составляющих различается по конфигурации и размерам, что отражает особенности наноструктуры сплава. Сравнительный анализ картин ДС этих образцов указывает на то, что медленное охлаждение образцов после изотермического отжига ТО-2 способствует формированию измельченной микроструктуры в обеих структурных составляющих, что наглядно видно по ДС в составляющей А. Ширина доменов изменяется от 2 мкм после ТО-1 до 0,7 мкм после ТО-2.

Отжиг по режиму ТО-1, завершающийся резким охлаждением сплава, фиксирует структуру, которая формирует в составляющих А и В домены в форме искаженных лабиринтов «звездочек». Аналогичный отжиг, завершающийся медленным охлаждением (ТО-2) приводит к тому, что ширина доменов уменьшается почти в два раза и появляется упорядочение магнитной структуры (особенно это характерно для составляющей В, в которой наблюдаются тонкие лабиринтные домены, вытянутые вдоль выделенного направления). Близкая структура наблюдается и в составляющей А, однако ширина доменов в ней заметно больше, а степень упорядочения меньше.

Очевидно, что ДС отражает реальную «ячеистую» структуру сплавов. Искажения типичной для базисной плоскости одноосного магнетика доменной структуры типа «звездочки» связаны с появлением сетки наноразмерных ячеек, обрамленных фазой, обогащенной медью.

Оценить параметры равновесной ДС в составляющей В после ТО-2 не удалось, так как размагничивание образцов знакопеременным полем позволяло привести в равновесное размагниченное состояние только составляющую А, а доменные границы составляющей В характеризуются более высокой коэрцитивностью. Анализ микрофотографий ДС показывает, что при использовании режима ТО-1 изменение продолжительности отжига в пределах 5...10 часов незначительно влияет на параметры ДС обеих составляющих (средняя ширина доменов практически не изменяется). В то же время, медленное охлаждение (ТО-2) приводит к совершенно иному результату в структурной составляющей А: увеличение длительности изотермического отжига приводит к существенному изменению ширины доменов и появлению выделенного направления их ориентации. Домены в составляющей В имеют размер порядка 1...2 мкм. Для изучения объектов такого размера эффективнее использовать возможности магнитно-силовой микроскопии. Использование зонда, покрытого кобальтом, позволяет регистрировать поля рассеяния ДС вблизи поверхности образцов.

На рис. 3 показана ДС на базисной плоскости образца сплава после ТО-1. Видно, что средний размер доменов в разных структурных составляющих значительно отличается. В составляющей $A \sim 2,5$ мкм, а в $B \sim 0,9$ мкм. В обеих фазовых составляющих домены не упорядочены.

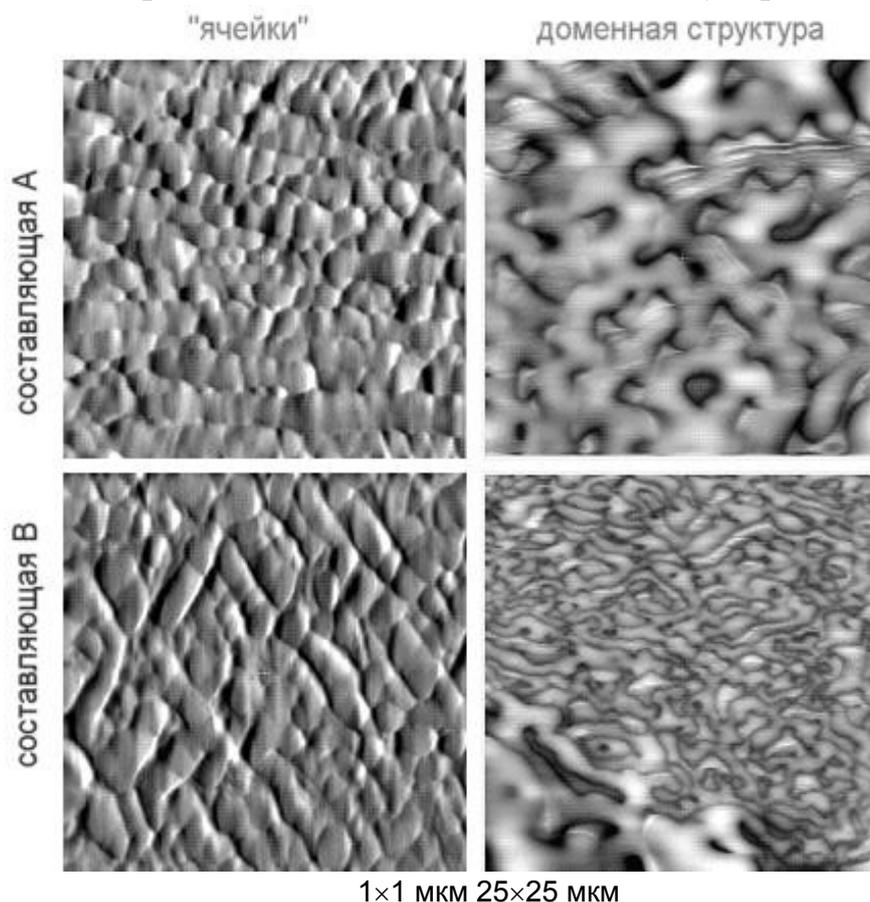


Рис. 3. Структура «ячеек» и магнитная доменная структура сплава $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$ (ТО-1). Изображения получены методами СЗМ

Одной из задач работы было сопоставление параметров ДС и наноструктуры фазовых составляющих исследуемых материалов. Рис. 3 позволяет сравнить размеры «ячеек» и ДС. Здесь приведены изображения, полученные методами атомной и магнитной силовой микроскопии. На фотографии приведена структура «ячеек» составляющей A . Средний размер ячеек составляет 50...100 нм. Рядом приведена ДС этой составляющей. Сопоставление полученных изображений позволяет сделать вывод о том, что средняя ширина домена в составляющей A соответствует 15 ячейкам. Здесь же приведены снимки для структурной составляющей B . Параметры ячеистой структуры по сравнению с A отличаются незначительно. При этом параметры магнитной доменной структуры отличаются более чем в 2 раза (средняя ширина доменов $\approx 0,6$ мкм, что соответствует приблизительно 6 ячейкам структуры).

Полученный результат можно объяснить, опираясь на известные особенности структуры «ячеек». Поскольку их границы обогащены медью, то они являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ. В составляющей *B* коэрцитивность доменных границ выше чем в *A*, что приводит к формированию более мелкой структуры. Формирование подобной ДС связано также с наличием не только магнитостатического и обменного взаимодействий между когерентно связанными наноячейками, но и специфическим характером распределения коэрцитивности внутри структурных составляющих.

Таким образом, ДС структурных составляющих сплава $(Sm_{0,85}Zr_{0,15})(Co_{0,70}Cu_{0,09}Fe_{0,21})_{6,4}$ после ТО имеет одинаковые особенности: размеры доменов в несколько раз превышают размеры «ячеек», при этом доменные стенки многократно пересекают границы фаз. Домены такого типа в современной научной литературе принято относить к доменам взаимодействия, которые формируются в нанокристаллических и наноструктурированных магнитных материалах. Оценить микромагнитные характеристики, основываясь только на параметрах доменов в данном случае сложно, поскольку классические методы расчетов предназначены для монокристаллических многодоменных образцов. В то время как наши объекты представляют собой сложную наноразмерную гетерогенную структуру «ячеек», величина которых меньше размера однодоменности. Однако, качественно, как показывают результаты данного исследования, ДС является надежным индикатором высококоэрцитивного состояния материалов исследуемого типа.

Библиографический список:

1. **Liu, J.F.** High-temperature magnetic properties and microstructural analysis of $Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_z$ permanent magnets / J.F. Liu, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 202. – № 1. – P. 69-76.
2. **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.
3. **Ляхова, М.Б.** 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 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 114-119.
4. **Ландау, Л.Д.** К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Собрание трудов Л.Д. Ландау: в 2 т.; под ред. Е.М. Лифшица. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 128-143.

АННОТАЦИИ СТАТЕЙ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

THE ANALYSIS OF GIBBS ENERGY CHANGE AT EQUILIBRIUM CRYSTALLIZATION OF ALLOYS OF EUTECTIC TYPE BY METHODS OF GEOMETRICAL THERMODYNAMICS

V.D. Aleksandrov, N.V. Shechetovskaya, O.V. Aleksandrova, O.A. Pokyntelytsia

Abstract: Using geometrical thermodynamics methods possible versions of Gibbs energy are found and their dependence on temperature and concentration of components in a diphasic zone at equilibrium crystallization of alloys of eutectic type.

Keywords: *equilibrium crystallization, two-component alloys, geometrical thermodynamics, Gibbs energy.*

MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATION OF EPITAXIAL GROWTH OF NANOSIZED LEAD HETEROSTRUCTURES ON NICKEL

A.G. Bembel, S.A. Vasilyev, V.M. Samsonov

Abstract: Epitaxial growth of nanosized Pb heterostructures (islands) on faces (100) and (111) of Ni was simulated using the isothermal molecular dynamics. Specific features were revealed of the epitaxy in metallic systems in comparison with Lennard-Jones systems. Configurations of Pb islands, obtained by the epitaxial growth were compared with those obtained using the crystallization of Pb nanodroplets on faces (100) and (111) of monocrystalline Ni. Autoepitaxy of Ni was also simulated.

Keywords: *epitaxy, nanosized heterostructures, Pb islands on Ni, isothermal molecular dynamics.*

THE INFLUENCE OF SEGREGATION ON MORPHOLOGY OF THE (100) Cu-4 at. % Mn ALLOY SURFACE

K.Ch. Bzhihatlov

Abstract: The influence of thermostimulated segregation on morphology of Cu-22,5 at. % Mn alloy surface was investigated by low energy electron diffraction means. Surface structural perfection of the alloy is estimated by the diffraction reflection.

Keywords: *low energy electron diffraction, diffraction peak profile, thermostimulated segregation, Cu – Mn alloy.*

RESEARCH OF SURFACE TENSION OF CATALYTIC CLUSTERS ON SUBSTRATE (Fe- SiO₂)

S.V. Bulyarsky, A.V. Tsygantsov

Abstract: We investigate the temperature dependence of the surface tension of supported nanoclusters in the gas medium and the influence of some parameters on the cluster size distribution.

Keywords: *catalyst, carbon nanotubes, surface tension.*

PRODUCTION AND PROPERTIES OF IRON NANOPOWDERS

E.E. Vladimirova, V. Vassil'ev, A. Nosov, T. Karpova

Abstract: Using the method of thermal hydrolysis of six-water chloride of iron in the regenerative atmosphere, the powders of iron were obtained consisting of particles in the size range of 75-150 nanometers. The morphology and magnetic properties of the obtained alloy are investigated.

Keywords: *thermo-hydrolysis, nanoparticles, powders, iron, morphology.*

**POSSIBILITY OF NEW DATA CARRIERS PRODUCTION ON
THE BASIS OF Ni NANOCCLUSERS**

J.J. Gafner, J.V. Golovenko, S.L. Gafner

Abstract: The possibility of *Ni* nanoclusters is analyzed to be used as information units in the devices of memory constructed on the principle of change of the phase state. The conclusion is drawn, that prominent feature of structurization is accurately distinguishable influence of the size of a particle on its stability. The limiting nanoparticles size at which structural transition necessary for the data recording is defined.

Keywords: *data recording, nanoclusters, computer simulations, molecular dynamics, phase transitions.*

**PRODUCTION OF THE NANOSTRUCTURED COMPOSITE POWDER MATERIALS BY
HIGH-SPEED MECHANOSYNTHESIS METHOD**

E.Y. Gerashchenkova, B.V. Farmakovskiy

Abstract: The most important result of the work is the development of the controlled technological process of the nanostructured composite powder materials production. Varying the technological parameters of the material disintegrator, we can influence on the matrix reinforcing rate during the production process.

Keywords: *nanostructured composite powders materials, disintegrator, mechanosynthesis.*

FORMATION LAWS FOR STRUCTURAL MODIFICATIONS IN GOLD NANOCCLUSERS

J.V. Golovenko, J.J. Gafner, S.L. Gafner

Abstract: On the basis of the tight-binding potential modeling by molecular dynamics method, structurization processes in gold clusters from 1,6 to 5,0 nanometers in diameter were investigated. Influence of crystallization on formation of the internal structure in gold nanoclusters within the limits of the canonical ensemble is investigated. Range of stability various crystal isomers are analyzed.

Keywords: *computer simulations, molecular dynamics, tight-binding, FCC metals, nanoclusters, structure.*

**STUDY OF FORMATION OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURES BASED ON
NANOCCLUSERED POLYOXOMOLIBDATE Mo_{138} AND CATIONIC SURFACTANT IN
SOLUTION**

K.V. Grzhegorzhevskiy, A.A. Ostroushko

Abstract: Interaction between toroidal nanocluster Mo_{138} and cationic surfactant tridecylpyridinium chloride in aqua solution was studied by UV-spectroscopy, FTIR-spectroscopy, dynamical light scattering – we have determined size distribution and ξ -potential of the system. Due to experimental data we have made a model, which describes interaction mechanism between Mo_{138} and surfactant in dependence on the component concentrations ratio. The model also has been proved by atomic force microscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: *nanocluster, surfactant, supramolecular structures, vesicle, globule, interaction model, polyoxomolibdate.*

**SIMULATION OF EFFICIENCY OF NANOSTRUCTURAL FILTERS FOR CLEANING OF
HYDROGEN AT IONIC TRANSFER IN ELECTRIC FIELD**

V.N. Grinjuk, O.V. Gudieva, V.A. Sozaev

Abstract: Theoretical model for estimation of the efficiency of nanostructural materials for cleaning of hydrogen from gas impurities, in conditions of applied electric field with energy of ions ranging from 2000 to 6000 eV, has been presented. The graphical dependences of reduced lengths of the free paths of ions in medium, of the permeability and of the barrier-factor of medium on the mass of entering ion and of ion of nanostructure have been plotted. It is shown, that the optimal structure for the cleaning of hydrogen is the structure $Zr - 10\%Nb$.

Keywords: *hydrogen, cleaning, gas impurities, electric field, nanostructures.*

**EFFICIENCY OF PROTECTION OF PHOTOCATHODE OF ELECTRONIC DEVICE BY
THE BARRIER NANOSTRUCTURE ON MICROCHANNEL ELEMENT AT EXCHANGE
INTERACTION IN SYSTEM ENTERING ION - STRUCTURE**

V.N. Grinjuk, O.V. Gudieva, V.A. Sozaev

Abstract: The aim of this work was to build the correct theory of the ion transport in nanostructured materials and estimation of the protection effectiveness of the photocathode of electronic device in terms of the average free path of positive ions reducing the longevity of photocathode. The influence of the exchange of inter-ionic interactions on the effect of ion transfer has been considered for the first time and the relation for the true charge of the positive ion entering the nanostructured material has been obtained. The better fit of the data based on the proposed theory with the reference ones has been achieved. The degree of universality of the developed theory has been discussed when considering the transport of ions through any phase boundary in the applied constant electric field.

Keywords: *nanostructure, microchannel element, photocathode, ionic interaction.*

**ENDOHEDRAL RADON-222 CONTAINING BUCKMINSTERFULLERENE DERIVATIVES
C₆₀ AND C₈₀ AS NANOROBOTS-KILLERS OF TUMORS**

E.A. Dikusar

Abstract: The alternative technique treatment of tumor diseases – binary neutron capture therapy – can provide the utilization of radioactive isotopes, consisting inside buckminsterfullerene clusters.

Keywords: *Radionuclides, buckminsterfullerenes, oncology, neutron capture therapy, nanorobots-killers of tumors, radon, L-phenylalanine derivatives.*

**SIMULATION OF THE SEVERE PLASTIC DEFORMATION PROCESS IN
NANOCRYSTAL ON THE BASIS OF INTERMETALLIDE**

E.A. Dudnik, M.S. Skorobogatov

Abstract: The mechanisms of structural transitions in a nanocrystal on the basis of intermetallic Ni_3Al was studied by means of simulation of the process of the severe plastic deformation. For the structure analysis we used the simplexes of Voronoi-Delaunay, which allow tracing the dynamics of the formation of ordered areas in the process of deformation.

Keywords: *nanocluster, severe plastic deformation.*

WETTING OF ALUMINIUM FILMS ON SILICON BY TIN-STRONTIUM MELTS BEFORE AND AFTER PHOTONIC ANNEALING

K.M. Elekoeva, A.Z. Kashezhev, A.R. Manukyants, M.Kh. Ponegev, A.D. Prokhorenko, V.A. Sozaev

Abstract: The results of experimental study of aluminium films wetting angles (treated with the photonic annealing of various duration) on silicon by tin-strontium melts are presented. The photonic annealing of substrates is found to decrease the values of wetting angles.

Keywords: *wetting, polytherms of wetting angles, tin-strontium melts, aluminum films, photonic annealing.*

PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS OF URANIUM OXIDE NANOCLUSTERS AND THEIR DEPOSITION ON THE SURFACE OF OXIDIZED ALUMINUM

A.P. Zajogin, D.S. Umriko, A.I. Komyak, E.V. Vileishikova, S.D. Umreiko

Abstract: The processes of the photochemical formation of nanoclusters of the tetra- and pentavalent uranium complexes with organic ligands on light-diode irradiation (430–450 nm) of $UO_2(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ solutions in acetone were studied by the methods of electronic and IR absorption. The possibility for deposition of the complexes of tetra- and pentavalent uranium from the photocondensation products of acetone on the porous surface of oxidized aluminum was established.

Keywords: *spectral analysis, uranium complexes, uranyl perchlorate, band intensity, organic ligands, photocondensation of acetone.*

A STUDY INTO THE FORMATION PROCESSES OF URANIUM NANOCLUSTERS WITH VARIABLE VALENCE WHILE URANYL SOLUTIONS WITH DIMETHYL FORMAMIDE ARE SUBJECTED TO IRRADIATION AND DEPOSITED ON GLASS SURFACE

A.P. Zajogin, D.S. Umreiko, A.I. Komyak, J.I. Bulochik, S.D. Umreiko

Abstract: Using the methods of electronic and IR absorption, we have studied the photochemical formation processes of the complexes between tri-, tetra-, and pentavalent uranium and organic ligands when the solutions of $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in dimethyl formamide, $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in dimethyl formamide with the addition of CCl_4 , and $UO_2(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ in dimethyl formamide were subjected to the effect of light-diode radiation (430–450 nm). The possibility for deposition of the complexes of tetra- and pentavalent uranium on the glass surface was established.

Keywords: *spectral analysis, uranium complexes, organic ligands, variable valence, photochemical cluster formation processes.*

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE AMORPHOUS NANOPOWDER Gd_2O_3

V.G. Il'ves, M.G. Zuev, S. Yu. Sokovnin, S.A. Uporov

Abstract: By means of pulsed electron beam evaporation in vacuum Gd_2O_3 amorphous nanopowder was produced with a specific surface area 155 m²/g. The powder consisted of agglomerates of size from tens up to several hundred nm and aggregates formed of amorphous-crystalline particles of near spherical shape and size of 3–10 nm with very narrow size distribution. Magnetic and luminescent properties of the powder were measured at room temperature. Phase transformations in the powder are studied at heating to 1400°C. The amorphous phase Gd_2O_3 was thermally stable up to temperature of 1080°C.

Keywords: *oxide gadolinium, nanopowder, pulsed electron beam, phase transformations.*

PHYSICAL MODEL OF AGGLOMERATION OF THE DISPERSE PRECIOUS NOBLE METALS UNDER EFFECT OF LASER BEAM

G.G. Kapustina, N.A. Leonenko

Abstract: The effect of the continuous laser radiation was investigated on the mineral medium containing gold, not extracted by gravitational methods. A physical model of the gold agglomeration and concentration was put forward on the basis of theory of thermocapillary convection of disperse particles.

Keywords: *laser radiation, disperse gold, defragmentation, agglomeration, surface tension, thermocapillary convection.*

THE INVESTIGATION OF THICKNESS DEPENDENCES OF REFRACTIVE INDEX FOR NANOSIZED ETHANOL FILM BY ELLIPSOMETRIC METHOD

D.A. Kim, N.Yu. Sdobnyakov, N.V. Novozhilov, A.S. Antonov, D.N. Sokolov,
E.A. Voronova, O.V. Mikhailova

Abstract: On the basis of analyzing the spectrum of the ellipsometric angles Δ and ψ the investigation of thickness dependences of refractive index for nanosized ethanol film on silicon and glass surface using the photometric spectral ellipsometer was carried out.

Keywords: *ellipsometry, ethanol, nanosized film, index of refraction.*

SIMULATION OF THE COALESCENCE PROCESS OF GOLD NANOPARTICLES BY MONTE-CARLO METHOD

N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, P.V. Komarov, D.N. Sokolov

Abstract: The simulation of the coalescence process of gold nanoparticles for different initial configuration by Monte-Carlo method was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. It was determined that in some cases the nanoparticles coalescence could happen under much lower temperatures than the temperature of crystal-liquid phase transition for the current size of nanoparticles. Moreover, the coalescence doesn't happen at all at certain distances between nanoparticles of an initial configuration. The evolution of the neck formed at the coalescence of different-sized particles was investigated.

Keywords: *gold nanoparticles, coalescence, Monte-Carlo method, Gupta potential, phase transition, neck.*

THE SURFACE RELIEF ANALYSIS OF $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ SINGLE CRYSTALS BY ATOMIC-FORCE MICROSCOPY

Yu.V. Kuznetsova, E.L. Ayriyan, O.B. Dyogteva, N.P. Suponev

Abstract: The relief of $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu})_5$ single crystal surfaces is investigated by AFM methods. The analysis of surface images of all samples is carried out by using the scanning probe microscope SOLVER P47 software.

Keywords: *microstructure, scanning-probe microscopy, rare-earth intermetallic.*

**LIGHT ABSORPTION AND SCATTERING IN THE POLYMER COMPOSITE
NANOMATERIALS BASED ON CADMIUM SULFIDE**

D.M. Kul'batskiy, N.M. Ushakov

Abstract: The results of the experimental investigations and calculations of the coefficient of collimated optical absorption and scattering coefficients by the «adding-doubling» method in the polymer composite nanomaterials based on cadmium sulfide are represented. Detected peak scattering at 590–950 nm depending on the size of the nanoparticles is discovered.

Keywords: *nanocomposite, nanoparticle, optic properties, scatter coefficient.*

**THE EFFECT OF MAGNETIC PRESSURE ON THE SURFACE TENSION FOR METALS
IN THE SOLID STATE**

V.K. Kumikov

Abstract: The paper is devoted to the analysis of systematic errors, arising during the high-temperature measurements of surface tension for metals in the solid state by the compensation zero creep method. The source of the errors assisted with electric heating is the pinch effect in the sample, which substantially effects on the measuring value and should be taken into consideration by the special correction.

Keywords: *surface tension, zero creep, magnetic pressure, pinch effect.*

**THE DEVICE FOR THE MEASUREMENTS OF SURFACE TENSION FOR METALS IN
THE SOLID STATE**

V.K. Kumikov

Abstract: The shortcomings of compensation zero creep method for the measurements of surface tension for metals σ in the solid state and obstacles of high-temperature measurements in vacuum are analyzed in present paper. The device for σ measurement, in which the shortcomings of traditional methods were eliminated, is suggested.

Keywords: *surface tension, zero creep.*

**SORPTION OF COPPER IONS FROM THE WATER SOLUTION BY PARTICLES OF
NANOSIZED MAGNETITE**

O.D. Linnikov, I.V. Rodina, A.P. Tjutjunnik, V.G. Shevchenko, A.E. Yermakov,
I.V. Medvedeva, A.A. Mysik, M. A. Uimin, Platonv V.V., Osipov V.V.

Abstract: Sorption of copper ions from water solution by nanosized magnetite performed by three different methods was studied. It was shown that magnetite is effective sorbent for removing copper ions from polluted natural waters and sewage. The obtained data testify that the process of sorption of copper ions by magnetite has chemisorptions character.

Keywords: *magnetite, ions of copper, sorption, nanoparticles, chemisorptions.*

**SIZE DEPENDENCIES FOR THE SURFACE CHARACTERISTICS OF NANO-DIAMOND
WITH THE VARIATION OF ISOTOPE COMPOSITION**

M.N. Magomedov

Abstract: In this paper we present calculated isothermal-isomorphous dependencies of specific surface energy (σ), its isochoric derivative respecting to the temperature (σ'), and surface pressure (P_{sf}) versus size of nano-diamond of ^{12}C and ^{13}C at 100K and 4300K. It is shown that ratio $\sigma(^{12}\text{C})/\sigma(^{13}\text{C})$ decreases at reduction of the size along both isotherms, but $\sigma'(^{12}\text{C})/\sigma'(^{13}\text{C})$ – increases at reduction of the size as appreciably, as temperature is lower. The ratio (^{13}C) increases with reduction of the size as appreciably, as temperature is higher.

Keywords: *diamond, isotopes, nanocrystal, Debye temperature, Gruneisen parameter, surface energy, surface pressure, size compression.*

**INVESTIGATION INTO NANOSTRUCTURED FUNCTIONAL COATINGS FOR
DIFFERENT APPLICATIONS BY USING OPERATIVE METHODS OF CONTROL**

A.K. Mazeeva, A.A. Ramaldanova, N.V. Yakovleva, T.I. Bobkova, E.Yu. Geraschenkova, B.V. Farmakovskiy

Abstract: This paper describes methods, used in FSUE “CRISM “Prometey”, such as scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, scanning probe microscopy, optical microscopy, X-ray fluorescent elemental analysis and others for analysis of designed coatings structure.

Keywords: *structure test, microscopy, X-ray diffractometry, X-ray fluorescent analysis, chemical composition, phase transformation, porosity, calorimetry, coating.*

**FORMATION OF NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF BISMUTH SINGLE
CRYSTALS IN THE ATOMIC HYDROGEN'S ATMOSPHERE**

O.I. Markov, Yu.V. Hripunov

Abstract: The AFM-research of the surface morphology of a bismuth cleavage single crystal after exposure in the environment of atomic hydrogen was conducted. It was found that the surface topography changes due to nanoscale structures.

Keywords: *atomic hydrogen, bismuth, self-organization.*

**MICROWAVE DIELECTRIC CONSTANT AND ATTENUATION IN POLYMER
NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON NANOPARTICLES OF IRON AND
CADMIUM SULFIDE**

S.Yu. Molchanov, N.M. Ushakov

Abstract: The results of the study of the complex dielectric constant and loss tangent at frequencies from 1GHz to 12GHz in the samples of polymer composite nanomaterials based on iron oxide and cadmium sulfide in the bulk stabilized polypropylene and on the surface of teflon, respectively are shown. The studies were conducted in an open atmosphere at room temperature.

Keywords: *nanocomposite, nanoparticle, dielectric properties, microwave frequency.*

RESEARCH OF CORROSION STABILITY OF THE NANOSTRUCTURAL NITINOL

E.O.Nasakina, M.A.Sevostyanov, A.S.Baikin, A.G.Kolmakov, V.T.Zabolotny

Abstract: During the work the structure and corrosion stability in buffer solutions of various acidity of the nanostructural nitinol after various processing was investigated. Concentration of metals in the solution was measured by means of the atom-issue spectrometer with induction plasma. The greatest concentration of metals was observed in the most acid environment, slightly smaller in physiological solution. It is established that thermal processing reduces corrosion stability of the material.

Keywords: *nitinol, nanostructure, corrosion stability, buffer solutions.*

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$ NANOCRYSTALS (x = 0.0 AND 0.2)

Nguyen Anh Tien

Abstract: The $YFeO_3$ and $Y_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ nanocrystals with an average particle size < 30 nm have been prepared by the co-precipitation method in aqueous solution of sodium carbonate containing the Y^{3+} , Sr^{2+} and Fe^{3+} ions. Magnetization and coercive force of the doped ferrite $Y_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ were higher than of the pure $YFeO_3$, such characteristics could be a result of presence of Sr^{2+} ions increasing anisotropy of magnetic crystals.

Keywords: *coprecipitation, $YFeO_3$ and $Y_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ nanocrystals, coercivity, magnetization characteristic.*

PALLADIUM NANOPARTICLES AS CATALYST OF ISOTOPE EXCHANGE MOLECULAR HYDROGEN REACTION

A.A Odintsov, M.O. Sergeev, O.A. Boeva

Abstract: It has been detected, that the size of metal nanoparticles has an influence on adsorption properties and catalytic activity of deposited palladium catalysts used in $H_2 - D_2$ exchange reactions and ortho-para protium conversion reactions. Nanoparticles have been obtained by the method of radiation-chemical reduction using reverse-micellas solutions. The structure and the size of prepared nanoparticles of palladium have been also studied.

Keywords: *Nanoparticles, palladium, catalytic activity, catalysis, size effects, isotope exchange, reverse-micellas solution.*

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC COPRECIPITATE OF PENTOXIDE $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$

M.N. Palatnikov, O.B. Shcherbina, V.V. Efremov, A.A.Janichev, N.V. Sidorov*, V.V. Pasechnyi

Abstract: In this paper we studied the structure and mechanical properties of ceramics Nb_2O_5 and ceramics based on coprecipitated pentoxide $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$, and the effect of treatment with concentrated light flows (CLF) on the structure and properties of these materials, using scanning probe microscopy and Raman spectroscopy (RS).

Keywords: *concentrated light flows, the coprecipitate pentoxide, Raman spectra, micro- and nanostructures, micro-hardness, Young's modulus, strength.*

**SYNTHESIS OF CALCIUM AND ALUMINUM OXIDES FROM SOLUTION OF
PHOSPHATES ON LASER ABLATION OF POROUS SAMPLES**

Trinh Ngoc Hoang, Patapovich M.P., Le Thi Kim Anh, Pham Uyen Thi, Zajogin A.P.

Abstract: The spectroscopic investigations of the laser plasma formed surface close to the porous body containing nanoparticles of different calcium and aluminum salts under the effect of two successive laser pulses were performed. The possibility for the development of methods to obtain the nanoclusters of metal oxides was demonstrated. Depending on the concentration of the starting metals used in the solutions, one can vary both the quantity and composition of the metal oxide clusters.

Keywords: *pulsed laser sputtering, surface laser plasma, laser spark spectrometry, metal oxides, double laser pulses.*

**EQUATION OF STATE VAN DER WAALS AND ITS MODIFICATIONS IN MODEL FOR
INTERACTING POINT CENTER**

G. G. Petrik

Abstract: In this paper we show that the set of two- and three-parameter equations of state (EOS) of the van der Waals type, considered empirical modifications of van der Waals EOS, after reformulation can be regarded as physically grounded EOS belong to single families of the new equations obtained by the author on the basis of interacting point centers model. EOS different manifestation of forces of attraction and repulsion between the model objects reflected in the values of the control parameters of the model.

Keywords: *model of the properties, point centers, equations of state of the van der Waals type, the control parameters, a family of equations of state, intermolecular interaction.*

**THE MOLECULAR DYNAMICS OF THERMOACTIVATED PROCESS FORMING OF
INTERFACE STRUCTURE FOR 3D ME/C COMPOSITION LAYERED COMPOSITES**

V.A. Polukhin, R.M. Belyakova, E.D. Kurbanova, A.Y. Galashev

In this article we presented the analysis of molecular dynamic simulations results. The specificities of thermoactivated structure phase changes in 3D Me/C interface forms with grapheme layers and 3D transition metal surface planes have been revealed. The relaxation transition of interface Me-C coordinations and the forming of two-dimensional ring clusters, as the sites of new superlattices have been observed. The correlation of short and long range ordering have been classified.

Keywords: *molecular dynamic simulations, thermoactivation, interface, composite, structure phase changes, nanostructure.*

**THERMODYNAMIC APPROACH TO THE PROBLEM OF THE SIZE DEPENDENCE OF
THE THIN FILM MELTING TEMPERATURE**

V.M. Samsonov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov

Abstract: Size dependences of the melting temperature for supported thin films were calculated using relations obtained earlier. A conclusion is made that the most noticeable size effect should be expected when the film is characterized by the anomalous temperature dependence of the film substance density.

Keywords: *size dependence, melting temperature, supported thin films.*

**DEPENDENCE OF EXCESS FREE ENERGY AND DISJOINING PRESSURE OF THE
NECK FORM BETWEEN TWO SPHERICAL NANOPARTICLES**

N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, D.N. Dokolov, A.S. Antonov, A.N. Bazulev

Abstract: On the basis of thermodynamic perturbation theory the calculations of the excess free energy and disjoining pressure for the liquid neck between two spherical nanoparticles have been carried out using different approximations for the neck form. In terms of disjoining pressure the liquid neck stability has been analyzed.

Keywords: *neck, excess free energy, disjoining pressure.*

**SEGREGATION ENERGY AND SURFACE COMPOSITION OF THE *Cu-Mn* ALLOYS
ACCORDING TO AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY**

I.N. Sergeev

Abstract: The composition of topmost atomic layers of single crystal solid solution (100)*Cu*-4 at. % *Mn* was studied in the range of $T=300...875K$ by AES. Data on the surface composition are compared with the results for polycrystal *Cu*-22,5 at. % *Mn*, obtained in previous work. It is shown that in the nonequilibrium region segregation is determined by the diffusion length of *Mn* in *Cu*. For equilibrium state are defined the segregation energy and other thermodynamic parameters of the surface.

Keywords: *Cu-Mn alloys, Auger electron spectroscopy, surface segregation, segregation energy, diffusion length.*

THE ENERGY CONSERVATION LAW IN QUANTUM DISTURBANCE THEORY

V. L. Skopich

Abstract: It is demonstrated, that usual application of certain formulas in limits of the first approximation of the quantum perturbation theory is unsubstantial. Besides, it has been refused current opinion about the energy conservation law's violation for little interval of time between initial and final states considered system.

Keywords: *energy conservation law, quantum mechanics, perturbation theory.*

**THE STUDDING OF INFLUENCE OF GAS CONCENTRATION IN A VACUUM CHAMBER
ON MICROSTRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF FILMS BASED
ON THE *Ti-Al-N***

T.O. Soshina

Abstract: The effect of nitrogen (N_2) in the gas mixture on the phase composition, surface morphology, structural characteristics and physico-mechanical properties of films based on *Ti-Al-N*, formed by pulsed magnetron sputtering has been investigated. Polycrystalline film with a unique set of physical and mechanical properties have been obtained at the optimum of nitrogen (N_2) concentration in the gas mixture.

Keywords: *magnetron sputtering, concentration of nitrogen in the gas mixture, phase structure, a microstructure, physico-mechanical properties.*

PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON IRON OXIDE NANOPARTICLES IN LOW
DENSITY POLYETHYLENE MATRIX

A.N. Ul'zutuev, N.M. Ushakov

Abstract: The results of studies of the dielectric and optical properties of composites based on iron oxides nanoparticles are received. The studies were performed in the temperature range 30–100°C at frequencies of 1 kHz and 1 MHz, and at wavelengths of 600–1000 nm.

Keywords: *nanocomposite, nanoparticle, dielectric properties, optical properties.*

THE FORMATION OF TiO NANOCCLUSERS IN THE SURFACE LASER PLASMA WHEN
TITANIUM AND BARIUM TITANATE ARE SUBJECTED TO THE EFFECT OF DOUBLE
LASER PULSES

Fadaeian Ahmad Reza, S.V. Protsenko, A.P. Zajogin

Abstract: The effect of an additional laser pulse on the formation of the composition and charge state of the surface laser plasma was studied by the laser spark spectrometry (LSS) method. It was shown that there is a possibility for an increase in the portion of titanium ions during ablation of the titanium alloy surface and barium titanate ceramics by double laser pulses as well as of *TiO* clusters under the effect of a series of double laser pulses on the target.

Keywords: *TiO radicals, pulse laser sputtering, surface laser plasma, laser spark spectrometry, multicharged ions, double laser pulses.*

MODELING A FORMATION OF NANOSTRUCTURES ON POLYPYRROLE

M.M. Falchary, N.K. Plugotarenko

Abstract. In this paper we carry out simulation of electrically conductive polymer nanostructured materials by the example of polypyrrole. Implementation of modeling was performed by the Wang-Landau and entropic Monte Carlo simulation based on a model with a fixed valence angle. For modeling polymerization process we used an algorithm based on the principles of irreversible aggregation of Eden.

Keywords: *nanostucture, Hartree-Fock energy, gas sensitive materials, mathematical modeling, Monte Carlo, quantum-chemical calculations.*

MODEL FORMING NANOSTRUCTURE IN HIGH-CARBON WIRE IN THE PROCESS OF
RADIAL-DISPLACEMENT BROACH

V.A. Kharitonov, M.Yu. Usanov

Abstract: In this work we showed that techniques such as drawing and broaching in roller don't let intensively to grind grain. Effective way of grind grain is radial-displacement broach. This paper also contains the results of modeling radial-displacement broach.

Keywords: *wire, nanostructure, monotony, deformation, drawing, broaching, radial-displacement broach, accumulated deformation.*

**THE INTERFACE ENERGY OF SMALL METAL PARTICLE ON THE BOUNDARY WITH
SELF-MELTING**

I.G. Shebzukhova, L.P. Arefjeva, Kh. Khokonov

Abstract: The electron-statistical method is used to determine the dimensional dependences of the interfacial energy of the rhodium small particles on the boundary with self-melting. Interface energy was calculated for spherical and cubic particles. The oscillation and dispersion corrections were taken into account. The formulas for polarization correction and temperature contribution were modified.

Keywords: *small particles, dimensional dependences, interface energy.*

**OBTAINING NANODIAPERSE OXIDE ELECTROLYTS WITH IONIC CONDUCTIVITY
USING POLYHYDRIC ALCOHOLS IN SHS METHOD**

S.N. Shkerin, O. I. Gyrdasova, A.V. Nikonov, V. N. Krasil'nikov

Abstract: By method of self-evaluation high-temperature synthesis (SHS) single phase superfine powder was obtained: CeO_2 , doped transition elements, solid electrolytes $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$ and $La_{0,5}Sr_{0,5}Ga_{0,05}Fe_{0,95}O_{2,85}$. As a combustible, ethylene glycol, glycerol, and their mixtures in various proportions were used.

Keywords: *solid electrolytes, the conductivity, nanomaterials, self-evaluation high-temperature synthesis.*

**EFFECT OF NANOSTRUCTURE ON PARAMETERS AND CONFIGURATION OF
Sm-Zr-Co-Cu-Fe ALLOYS MAGNETIC DOMAINS**

M.B. Lyahova, E.M. Semenova, N.P. Suponev, R.P. Ivanov, E.L. Ayriyan

Abstract: The results are presented of the magnetic domain structure research in nanostructured heterogeneous rare-earth intermetallide of the $Sm-Zr-Co-Cu-Fe$ type. The domain structure was investigated using optical and magnetic force microscopy. A Comparative analysis was carried out of nano- and domain structure parameters. It has been shown that the nanosized cell structure, being formed in these materials as a result of the thermal treatments, yields a transformation of magnetic domains. Parameters of the domains in questions in basic structure of alloys were determined.

Keywords: *magnetic domain structure, nanostructure, magnetically hard alloys.*

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Айриян Эдуард Львович	<i>аспирант кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Александров Валерий Дмитриевич	<i>д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры (ДонНАСА)</i>
Александрова Ольга Валериевна	<i>к.ф.-м.н., ассистент кафедры «Высшая и прикладная математика и информатика» Донбасской национальной академии строительства и архитектуры (ДонНАСА)</i>
Антонов Александр Сергеевич	<i>аспирант кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Арефьева Людмила Павловна	<i>к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры естественнонаучных дисциплин филиала ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет приборостроения и информатики» в городе Ставрополе</i>
Базулев Анатолий Николаевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», член редакционной коллегии сборника</i>
Баикин Александр Сергеевич	<i>инженер-исследователь, специалист в области наноматериалов и химических технологий ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук»</i>
Белякова Римма Михайловна	<i>к.т.н., с.н.с. ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»</i>
Бембель Алексей Глебович	<i>к.ф.-м.н., м.н.с. кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Бжихатлов Кантемир Чамалович	<i>аспирант кафедры физических основ микро- и нанoeлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет» им. Х.М. Бербекова</i>
Бобкова Татьяна Игоревна	<i>аспирант, инженер 2 категории ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»</i>
Боева Ольга Анатольевна	<i>к.х.н., доцент ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»</i>
Булойчик Жанна Игнатьевна	<i>к.х.н., с.н.с. кафедры физической оптики физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Булярский Сергей Викторович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой инженерной физики ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный университет»</i>
Васильев Виктор Георгиевич	<i>к.х.н., с.н.с. ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»</i>
Васильев Сергей Александрович	<i>студент третьего курса кафедры теоретической физики физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>

**Межеузовский сборник научных трудов
Выпуск 4, 2012**

Вилейшикова Елена Владимировна	<i>студентка третьего курса кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Владиминова Елена Владимировна	<i>к.х.н., с.н.с. ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»</i>
Воронова Елена Александровна	<i>студентка третьего курса кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Галашев Александр Евгеньевич	<i>д.ф.-м.н., н.с. ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»</i>
Гафнер Светлана Леонидовна	<i>д.ф.-м.н., доцент кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВПО «ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»»</i>
Гафнер Юрий Яковлевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВПО «ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»», член редакционной коллегии сборника</i>
Герашенкова Елена Юрьевна	<i>аспирант, инженер второго категории ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»</i>
Головенько Жанна Викторовна	<i>к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВПО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»,</i>
Гржегоржевский Кирилл Валентинович	<i>аспирант кафедры физической химии департамента «Химический факультет» Института естественных наук ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»</i>
Гринюк Виктор Николаевич	<i>к.ф.-м.н., н.с. кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт»</i>
Гудиева Ольга Викторовна	<i>аспирант кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт»</i>
Гырдасова Ольга Ивановна	<i>к.х.н., с.н.с. ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»</i>
Дегтева Ольга Борисовна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Дикусар Евгений Анатольевич	<i>к.х.н., н.с. отдела органической химии, лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси</i>
Дудник Евгения Александровна	<i>к.ф.-м.н., доцент, зав.кафедрой прикладной математики Рубцовского индустриального института ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»</i>
Елекоева Кристина Муратовна	<i>ассистент кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт»</i>
Ермаков Анатолий Егорович	<i>д.ф.-м.н., заведующий лабораторией прикладного магнетизма ФГБУН ОТКЗ «Институт физики металлов УрО РАН»</i>

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

Ефремов Вадим Викторович	<i>к.т.н., м.н.с. лаборатории материалов электронной техники ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Заболотный Владимир Тихонович	<i>д.ф.-м.н., заместитель директора института ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН», заведующий лабораторией физикохимии аморфных и нанокристаллических сплавов</i>
Зажогин Анатолий Павлович	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета,</i>
Зыков Тимур Юрьевич	<i>м.н.с. кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Зуев Михаил Георгиевич	<i>д.х.н, профессор, г.н.с ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»</i>
Иванов Роман Петрович	<i>студент второго курса магистратуры кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Ильвес Владислав Генрихович	<i>к.т.н., н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Капустина Галина Григорьевна	<i>старший преподаватель кафедры физики ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет»</i>
Карпова Татьяна Сергеевна	<i>инженер, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»</i>
Кашежев Аслан Зарифович	<i>ассистент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»</i>
Ким Дмитрий Антонович	<i>м.н.с. кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Колмаков Алексей Георгиевич	<i>д.т.н., заместитель директора института ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук», заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, специалист в области композиционных материалов, модификации поверхности, нанотехнологий, синергетики</i>
Колосов Андрей Юрьевич	<i>аспирант кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Комаров Павел Вячеславович	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», член редакционной коллегии сборника</i>
Комяк Анатолий Иванович	<i>д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета,</i>
Красильников Владимир Николаевич	<i>д.х.н., г.н.с. ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»</i>
Кузнецова Юлия Васильевна	<i>к.ф.-м.н., ассистент кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>

**Межеузовский сборник научных трудов
Выпуск 4, 2012**

Кульбацкий Дмитрий Михайлович	<i>к.т.н., доцент кафедры «Радиотехника» ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»</i>
Кумыков Вячеслав Каншаубиевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»</i>
Курбанова Эльмира Джумшудовна	<i>к.х.н., м.н.с. ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»</i>
Леоненко Нина Александровна	<i>к.т.н, с.н.с. ФГБУН «Институт горного дела ДВО РАН»</i>
Линников Олег Дмитриевич	<i>д.х.н., в.н.с. ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»</i>
Лэ Тхи Ким Ань	<i>студентка пятого курса кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Ляхова Марина Борисовна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Магомедов Махач Насрутдинович	<i>д.ф.-м.н., г.н.с. ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН»</i>
Мазеева Алина Константиновна	<i>аспирант, инженер ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»</i>
Манукянц Артур Рубенович	<i>к.ф.-м.н., доцент, декан кафедры физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технический университет)»</i>
Марков Олег Иванович	<i>к.ф.-м.н., профессор кафедры физики физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»</i>
Медведева Ирина Владимировна	<i>д.ф.-м.н., в.н.с. ФГБУН ОТКЗ «Институт физики металлов УрО РАН»</i>
Михайлова Ольга Владимировна	<i>студент третьего курса кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Молчанов Сергей Юрьевич	<i>магистр кафедры «Радиотехника» ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»</i>
Мысик Алексей Александрович	<i>н.с. ФГБУН ОТКЗ «Институт физики металлов УрО РАН»</i>
Насакина Елена Олеговна	<i>м.н.с. ФГБОУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук»</i>
Нгуен Ань Тьен	<i>к.х.н., преподаватель кафедры неорганической химии Хошиминского государственного педагогического университета (Вьетнам)</i>
Никонов Алексей Викторович	<i>к.т.н., н.с. ФГБУН «Институт Электрофизики УрО РАН»</i>

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

Новожилов Николай Владимирович	<i>аспирант кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Носов Александр Павлович	<i>д.ф.-м.н., г.н.с., заместитель директора по науке ФГБУН «Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук»</i>
Одинцов Александр Андреевич	<i>Аспирант ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»</i>
Осипов Владимир Васильевич	<i>д.ф.-м.н., заведующий лабораторией квантовой электроники ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Остроушко Александр Александрович	<i>д.х.н., профессор кафедры физической химии, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»</i>
Палатников Михаил Николаевич	<i>д.т.н., заведующий лабораторией материалов электронной техники, сектором твердотельных материалов акусто- и оптоэлектроники ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Пасечный Владислав Васильевич	<i>к.ф.-м.н., заведующий сектором Института проблем материаловедения Национальной академии наук Украины</i>
Патапович Мария Петровна	<i>аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, преподаватель кафедры математики и физики Высшего государственного колледжа связи</i>
Петрик Галина Георгиевна	<i>к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории теплофизики геотермальных систем Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,</i>
Платонов Вячеслав Владимирович	<i>к.ф.-м.н., н.с. ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Плуготаренко Нина Константиновна	<i>к.т.н., доцент кафедры химии и экологии Южного Федерального университета</i>
Покинтелица Елена Анатолиевна	<i>аспирант кафедры «Физика и физическое материаловедение» Донбасской национальной академии строительства и архитектуры (ДонНАСА)</i>
Полухин Валерий Анатольевич	<i>д.ф.-м.н., в.н.с. ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН»</i>
Понежев Мурат Хажисмелович	<i>к.ф.-м.н., доцент, кафедра теоретической физики ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»</i>
Прохоренко Андрей Дмитриевич	<i>аспирант кафедры физики Северо-Кавказского горно-металлургического института</i>
Проценко Станислав Викторович	<i>студент четвертого курса кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>

**Межеузовский сборник научных трудов
Выпуск 4, 2012**

Рамалданова Анастасия Анверовна	<i>аспирант, инженер ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»</i>
Родина Ирина Васильевна	<i>н.с. ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»</i>
Самсонов Владимир Михайлович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», главный редактор сборника</i>
Сдобняков Николай Юрьевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», заместитель главного редактора</i>
Севостьянов Михаил Анатольевич	<i>м.н.с. ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук»</i>
Семенова Елена Михайловна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Сергеев Игорь Николаевич	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физических основ микро- и нанoeлектроники факультета микроэлектроники и компьютерных технологий ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет» им. Х.М. Бербекова</i>
Сергеев Михаил Олегович	<i>ведущий инженер, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»</i>
Сидоров Николай Васильевич	<i>д.ф.-м.н., заведующий сектором ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Скоробогатов Михаил Сергеевич	<i>аспирант кафедры прикладной математики технического факультета Рубцовского индустриального института ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова</i>
Скопич Виктор Леонидович	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», член редакционной коллегии сборника</i>
Созаев Виктор Адыгеевич	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт», член редакционной коллегии сборника</i>
Соковнин Сергей Юрьевич	<i>д.т.н., профессор, в.н.с., руководитель группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН»</i>
Соколов Денис Николаевич	<i>аспирант кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», технический редактор сборника</i>
Сошина Татьяна Олеговна	<i>заведующий лабораторией металлургии ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Лысьвенский филиал, кафедра технических дисциплин</i>
Супонев Николай Петрович	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры магнетизма ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»</i>
Тютюнник Александр Петрович	<i>к.х.н., в.н.с., ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»</i>

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

Уймин Михаил Александрович	<i>к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН ОТКЗ «Институт физики металлов УрО РАН»,</i>
Ульзутуев Александр Николаевич	<i>к.ф.-м.н., м.н.с. Саратовского филиала ФГБУН «Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН»</i>
Умрейко Дмитрий Степанович	<i>д.ф.-м.н., профессор, г.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,</i>
Умрейко Сергей Дмитриевич	<i>с.н.с. НИИ ПФП им. А.Н.Севченко</i>
Упоров Сергей Александрович	<i>к.ф.-м.н., н.с., Институт металлургии УрО РАН</i>
Усанов Михаил Юрьевич	<i>старший преподаватель кафедры металлургии и стандартизации филиала ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова в городе Белорецке»</i>
Ушаков Николай Михайлович	<i>д.ф.-м.н., с.н.с., профессор, зав. Лабораторией субмикронной электроники Саратовского филиала ФГБУН «Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН»</i>
Фадаиян Ахмад Реза	<i>аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Фалчари Марта Маисовна	<i>аспирант кафедры химии и экологии Южного Федерального университета</i>
Фам Уиен Тхи	<i>студентка четвердого курса кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>
Фармаковский Борис Владимирович	<i>к.т.н., начальник НИО-35 ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»</i>
Харитонов Вениамин Александрович	<i>к.т.н., профессор кафедры машиностроительных и металлургических технологий ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»</i>
Хашин Виталий Анатольевич	<i>к.ф.-м.н., м.н.с. кафедры теоретической физики ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»</i>
Хоконов Хазратали Бесланович	<i>д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного вещества ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»</i>
Хрипунов Юрий Вадимович	<i>старший преподаватель кафедры физики физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»</i>
Цыганцов Андрей Валерьевич	<i>к.ф.-м.н., ассистент кафедры инженерной физики ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный университет»</i>
Чинь Нгок Хоанг	<i>аспирант третьего года обучения кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета</i>

Межеузовский сборник научных трудов
Выпуск 4, 2012

Щебетовская Наталья Витальевна	<i>ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры</i>
Шебзухова Ирина Гусейновна	<i>к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного вещества, ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»</i>
Шевченко Владимир Григорьевич	<i>д.х.н., заведующий лабораторией ФГБУН «Институт химии твёрдого тела УрО РАН»</i>
Щербина Ольга Борисовна	<i>к.т.н., н.с., учреждения Российской академии наук ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>
Шкерин Сергей Николаевич	<i>д.х.н., г.н.с. ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук»</i>
Яковлева Надежда Витальевна	<i>аспирант, инженер второй категории ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»</i>
Яничев Александр Александрович	<i>к.ф.-м.н., м.н.с. учреждения Российской академии наук ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН»</i>

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
<i>Александров В.Д., Щебетовская Н.В., Александрова О.В., Покинтелица Е.А.</i> Анализ изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики	4
<i>Бембель А.Г., Васильев С.А., Самсонов В.М.</i> Молекулярно-динамическое моделирование эпитаксиального роста наноразмерных гетероструктур свинца на никеле	10
<i>Бжихатлов К.Ч.</i> Влияние сегрегации на морфологию поверхности сплава (100)Cu – 4 ат. %Mn	19
<i>Булярский С.В., Цыганцов А.В.</i> Исследование поверхностного натяжения кластеров катализаторов на подложке Fe – SiO ₂	26
<i>Владимирова Е.В., Васильев В.Г., Карпова Т.С., Носов А.П.</i> Получение и свойства нанопорошков железа	30
<i>Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л.</i> Оценка способности создания новых носителей информации на основе нанокластеров Ni	35
<i>Геращенко Е.Ю., Фармаковский Б.В.</i> Создание наноструктурированных композиционных порошковых материалов методом высокоскоростного механосинтеза	42
<i>Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л.</i> Особенности формирования структуры в нанокластерах золота	50
<i>Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А.</i> Изучение формирования надмолекулярных структур на основе нанокластерного полиоксомолибдата Mo ₁₃₈ и катионного ПАВ в растворе	57
<i>Гринюк В.Н., Гудиева О.В., Созаев В.А.</i> Моделирование эффективности наноструктурных фильтров для очистки водорода при ионном переносе в электрическом поле	70
<i>Гринюк В.Н., Гудиева О.В., Созаев В.А.</i> Эффективность защиты фотокатода электронного устройства барьерной наноструктурой на микроканальном элементе при обменном взаимодействии в системе входящий ион-структура	75
<i>Дикусар Е.А.</i> Эндоэдрические РАДОН-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов C ₆₀ и C ₈₀ в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований	80
<i>Дудник Е.А., Скоробогатов М.С.</i> Моделирование процесса интенсивной пластической деформации в нанокристалле на основе интерметаллида	85
<i>Елекоева К.М., Кашежнев А.З., Манукянц А.Р., Понежнев М.Х., Прохоренко А.Д., Созаев В.А.</i> Смачивание расплавами олово-стронций алюминиевых пленок на кремнии до и после фотонного отжига	92

<i>Зажогин А.П., Умрейко Д.С., Комяк А.И., Вилейшикова Е.В., Умрейко С.Д.</i> Фотохимический синтез нанокластеров оксидов урана и осаждение их на поверхности оксидированного алюминия	97
<i>Зажогин А.П., Умрейко Д.С., Комяк А.И., Булойчик Ж.И., Умрейко С.Д.</i> Исследования процессов образования нанокластеров урана переменной валентности при облучении растворов уранила с ДФМА и осаждения их на поверхности стекла	103
<i>Ильвес В.Г., Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Упоров С.А.</i> Физико-химические свойства аморфного нанопорошка Gd_2O_3	108
<i>Капустина Г.Г., Леоненко Н.А.</i> Физическая модель агломерации дисперсных благородных металлов при лазерном воздействии	115
<i>Ким Д.А., Сдобняков Н.Ю., Новожилов Н.В., Антонов А.С., Соколов Д.Н., Воронова Е.В., Михайлова О.В.</i> Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки этилового спирта	122
<i>Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Зыков Т.Ю., Хашиш В.А.</i> Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло	129
<i>Кузнецова Ю.В., Супонев Н.П., Дегтева О.Б., Айриян Э.Л.</i> Анализ рельефа поверхности монокристаллов сплавов $Sm(Co, Cu)_5$ методами атомно-силовой микроскопии	143
<i>Кульбацкий Д.М., Ушаков Н.М.</i> Поглощение и рассеяние света в полимерных композитных наноматериалах на основе сульфида кадмия	147
<i>Кумыков В.К.</i> Влияние магнитного давления на поверхностное натяжение металлов в твердой фазе	154
<i>Кумыков В.К.</i> Устройство для измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе	159
<i>Линников О.Д., Родина И.В., Тютюнник А.П., Шевченко В.Г., Ермаков А.Е., Медведева И.В., Мысик А.А., Уймин М.А., Платонов В.В., Осипов В.В.</i> Сорбция ионов меди из водного раствора частицами наноразмерного магнетита	165
<i>Магомедов М.Н.</i> Об изменении размерных зависимостей поверхностных свойств nano-алмаза при вариации изотопного состава	172
<i>Мазеева А.К., Рамалданова А.А., Яковлева Н.В., Бобкова Т.И., Геращенко Е.Ю., Фармаковский Б.В.</i> Изучение наноструктурного состояния функциональных покрытий различного класса с помощью оперативных методов контроля	181
<i>Марков О.И., Хрипунов Ю.В.</i> Формирование наноструктур на поверхности монокристалла висмута в атмосфере атомарного водорода	189
<i>Молчанов С.Ю., Ушаков Н.М.</i> СВЧ диэлектрическая проницаемость и ослабление электромагнитных волн в полимерных нанокompозитных средах на основе наночастиц железа и сульфида кадмия	195

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

<i>Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т.</i> Исследование коррозионной стойкости наноструктурного нитинола	200
<i>Нгуен Ань Тьен</i> Синтез и магнитные свойства нанокристаллов $Y_{1-x}Sr_x - FeO_3$ ($x = 0, 0; x = 0, 2$)	206
<i>Одинцов А.А., Сергеев М.О., Боева О.А.</i> Наночастицы палладия как катализатор реакции изотопного обмена в молекулярном водороде	212
<i>Палатников М.Н., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Яничев А.А, Сидоров Н.В., Пасечный В.В.</i> Структура и механические характеристики керамических соосажденных пентаоксидов $Nb_{2(1-y)}Ta_{2y}O_5$	219
<i>Патапович М.П., Чинь Н.Х., Лэ Тхи Ким Ань, Зажогин А.П.</i> Синтез нанокластеров оксидов цинка и меди из растворов ортофосфатных солей при лазерной абляции пористых образцов	230
<i>Петрик Г.Г.</i> Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и его модификации в модели взаимодействующих точечных центров	235
<i>Полухин В.А., Белякова Р.М., Курбанова Э.Д., Галашев А.Е.</i> Молекулярно-динамическое моделирование термоактивированных процессов формирования интерфейсных структур слоистых композитов состава $3d\ Me / C$	248
<i>Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н.</i> Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок	257
<i>Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Антонов А.С., Базулев А.Н.</i> Зависимость избыточной свободной энергии и расклинивающего давления от формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами	264
<i>Сергеев И.Н.</i> Энергия сегрегации и состав поверхности сплавов $Cu - Mn$ по данным электронной оже-спектроскопии	270
<i>Скопич В.Л.</i> Закон сохранения энергии в квантовой теории возмущений	277
<i>Сошина Т.О.</i> Микроструктура и физико-механические свойства пленок на основе $Ti - Al - N$ в зависимости от соотношения газов в вакуумной камере	281
<i>Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М.</i> Свойства композитов на основе наночастиц оксида железа в матрице полиэтилена высокого давления	290
<i>Фадаян А.Р., Проценко С.В., Зажогин А.П.</i> Процессы формирования нанокластеров в приповерхностной лазерной плазме при воздействии сдвоенными лазерными импульсами на титан и титанат бария	296
<i>Фалчари М.М., Плуготаренко Н.К.</i> Моделирование процесса формирования наноструктур на примере полипиррола	302
<i>Харитонов В.А., Усанов М.Ю.</i> Модель формирования наноструктуры в высокоуглеродистой проволоке в процессе радиально-сдвиговой протяжки	309

<i>Чинь Н.Х., Патапович М.П., Фам Уиен Тхи, Зажогин А.П.</i> Синтез нанокластеров оксидов кальция и алюминия из растворов фосфатных солей при лазерной абляции пористых образцов	314
<i>Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П., Хоконов Х.Б.</i> Межфазная энергия металлических частиц малых размеров на границе с собственным расплавом	319
<i>Шкерин С.Н., Гырдасова О.И., Никонов А.В., Красильников В.Н.</i> Использование многоатомных спиртов в методе СВС при получении нанодисперсных оксидных электролитов с ионным типом проводимости	326
<i>Ляхова М.Б., Семенова Е.М., Супонев Н.П., Иванов Р.П., Айриян Э.Л.</i> Влияние наноструктуры на параметры и конфигурацию магнитных доменов сплавов <i>Sm – Zr – Co – Cu – Fe</i>	333
Аннотации статей на английском языке	339
Информация об авторах	351

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 4

Печатается с оригиналов авторов

Технический редактор А.В. Жильцов

Подписано в печать 4.12.2012. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 22,75. Тираж 500 экз. Заказ № 596.

Тверской государственный университет

Редакционно-издательское управление

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.